

Interactions eaux-roches en milieu périglaciaire :  
exemple des carbonates secondaires  
de la presqu'île de Brögger (Spitzberg)

*Water-rock interaction under periglacial conditions:  
example of the secondary carbonates  
of the Brögger Peninsula (Spitzbergen)*

C. MARLIN, L. DEVER

**RÉSUMÉ** – Le processus conduisant à la précipitation de carbonates secondaires en climat périglaciaire a été étudié *in situ* dans différents sites du Kongsfjord (côte ouest du Spitzberg, archipel du Svalbard). Les variations chimiques et isotopiques de la phase liquide, suivies de la période estivale à la reprise en gel du sol sur un site-référence (« cote 80 »), permettent de proposer un modèle de précipitation de calcite par effet de froid. Les observations micromorphologiques ainsi que les compositions chimiques et isotopiques des carbonates secondaires des différents sites montrent que ces néogénèses peuvent constituer de bons enregistreurs des conditions de milieu et de la mise en place d'une pédogenèse active dans ce système.

**Mots clés** : Spitzberg, carbonates, hydrologie, géochimie, isotopes, mollisol, climat périglaciaire.

\*

**ABSTRACT** – Measurements of the isotopic and chemical contents of soil water and carbonates at different field sites in Spitzbergen were undertaken to study the precipitation conditions of soil secondary calcites under the current periglacial climate.

A main experimental site ("cote 80") has been established located on a fluvio-glacial terrace at 80 m.a.s.l. near Ny Alesund (79 °N, 12 °E). The active layer is at around 1.2 m depth on a continuous permafrost. The equipment has permitted a periodic sampling of solutions and gases, and measurements of

soil temperatures during summer. Solids were sampled concurrently at different sites of the Kongsfjord. This study of temporal geochemical processes was also extended to include spatial variation.

The soil temperatures measured every 5 cm from the surface to the permafrost show that the freezing fronts move from both the surface and permafrost, converging at around 0.6m depth where the system is closed. During the freezing process, the  $^{18}\text{O}$  content of the water is depleted according to a Rayleigh distillation type equation. An evaporation of the solution occurs in the middle of the profile (0.6-0.9 m) : the vapour displacement is carried out without any loss towards the atmosphere. During the beginning of the freezing period, the solute content increases in the residual water according to the distribution coefficient between water and ice. An oversaturation with respect to calcite is then obtained. Calcite precipitation occurs in a second stage as indicated by the simultaneous decrease of the calcite saturation index and increase of the concentration of non-interactive elements.

Chemical and isotopic ( $^{18}\text{O}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{14}\text{C}$ ) analyses have been made on the different samples with a mineralogical description of the carbonate coatings obtained by SEM and microprobe analyses. Secondary calcites are present as coatings below pebbles. The carbonate coatings, up to 1 mm in thickness, are made up of a maximum of five phases, as shown by SEM. The chemical analyses show that the coatings are made of pure and low magnesium calcite. The enriched signature in carbon 13 of the carbonates (up to + 8,7‰) and the oxygen-18 contents indicate a calcite precipitation from continental water in non-equilibrium conditions with biogenic carbon. The isotopic values result from a mixing between recent calcites and "old" calcites. The recent calcites (external phases) are probably in isotopic equilibrium with the present day solutions. The "old calcites" (internal phases) have precipitated under colder conditions than today. The low radiocarbon activities (10.2 to 24.8 pcm) of the "cote 80" site indicate that the "old calcites" have precipitated during the last interglacial period or an interstadial period of the Pleistocene for the site of "cote 80" which is the site with the longest history. At the other sites, the precipitation have begun at different periods of the Holocene. The good relationship between the carbon-14 activity and the carbon-13 content indicates that the beginning of the pedogenesis is not identical at all sites and is dependent on the timing of deglaciation and vulnerability of rocks to frost-weathering.

**Keywords :** Spitzbergen, carbonates, hydrology, geochemistry, isotopes, active layer, periglacial climate.

\*

## INTRODUCTION

La formation de carbonates secondaires précipités par effet de froid en climat périglaciaire actuel a été étudiée sur différents sites du Kongsfjord, sur la côte ouest du Spitzberg. Le processus de précipitation a été mis en évidence par l'analyse des caractéristiques chimiques et isotopiques ( $^{18}\text{O}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{C}$ ) des fluides interstitiels et des carbonates secondaires d'un site-référence (« cote 80 »). Cette première étude dont nous présentons ici les principaux résultats a été menée sur une couche active durant l'été et la période de reprise en gel de l'année 1989, du 20 juillet au 11 septembre (Marlin, 1991 ; Marlin *et al.*, 1993 ; Courty *et al.*, 1994). Deux autres campagnes de terrain, en 1991 et en 1994, ont permis d'effectuer un échantillonnage de carbonates secondaires sur neuf autres sites de typologie différente, autour du Kongsfjord sur la côte ouest du Spitzberg (Fig. 1).

Le site de la « cote 80 » est localisé près de Ny Ålesund sur la rive sud du Kongsfjord (79 °N, 12 °E). Composé de sédiments fluvio-glaciaires anciens (Pléistocène au moins) et recouvert d'un sol brun arctique d'une vingtaine de centimètres d'épaisseur, le profil est essentiellement composé de galets de phyllites, de micaschistes, de quartzites et dans une moindre part de calcite et de dolomite permo-carbonifère, ensemble de roches représentatif de la géologie régionale sur la presqu'île de Brögger. Pendant l'été, la teneur en eau pondérale varie de 16 % en surface à 2 % dans la partie basse du profil. L'intérêt de ce site réside dans la présence quasi-systématique de néogénèses carbonatées secondaires sur la face inférieure des éléments grossiers d'un profil de sol essentiellement silicaté.

Le climat de la région étudiée est polaire océanique marqué par deux saisons thermiques, l'été ( $T_{\text{mensuelle}}$  maximale de + 5,0 °C) et l'hiver ( $T_{\text{mensuelle}}$  minimale de - 14,3 °C). La température moyenne annuelle à Ny Alesund est de - 6.2 ± 1.3 °C pour une pluviométrie moyenne de 375 ± 93 mm dont 80 % environ sont sous forme solide (données de la période 1974-1991 *in* Marlin, 1991). Sous un tel climat, caractérisé par un seul cycle annuel gel-dégel, une couche active d'environ 1,5 m d'épaisseur se met en place de juin à septembre sur un permafrost continu.

Au site « cote 80 », les températures journalières du sol ont été mesurées à l'aide de thermistances jusqu'à 1 mètre de profondeur. L'eau du sol a été collectée par bougies poreuses disposées dans des sondages individuels tous les 5 cm, de la surface à 1 mètre de profondeur. L'échantillonnage des solutions du sol a été réalisé une fois par semaine durant l'été et une fois par jour durant la période de reprise en gel. Le pH et la conductivité électrique ont été mesurés sur le terrain. Les analyses chimiques ont été réalisées par chromatographie ionique et les mesures des teneurs isotopiques ont été menées sur

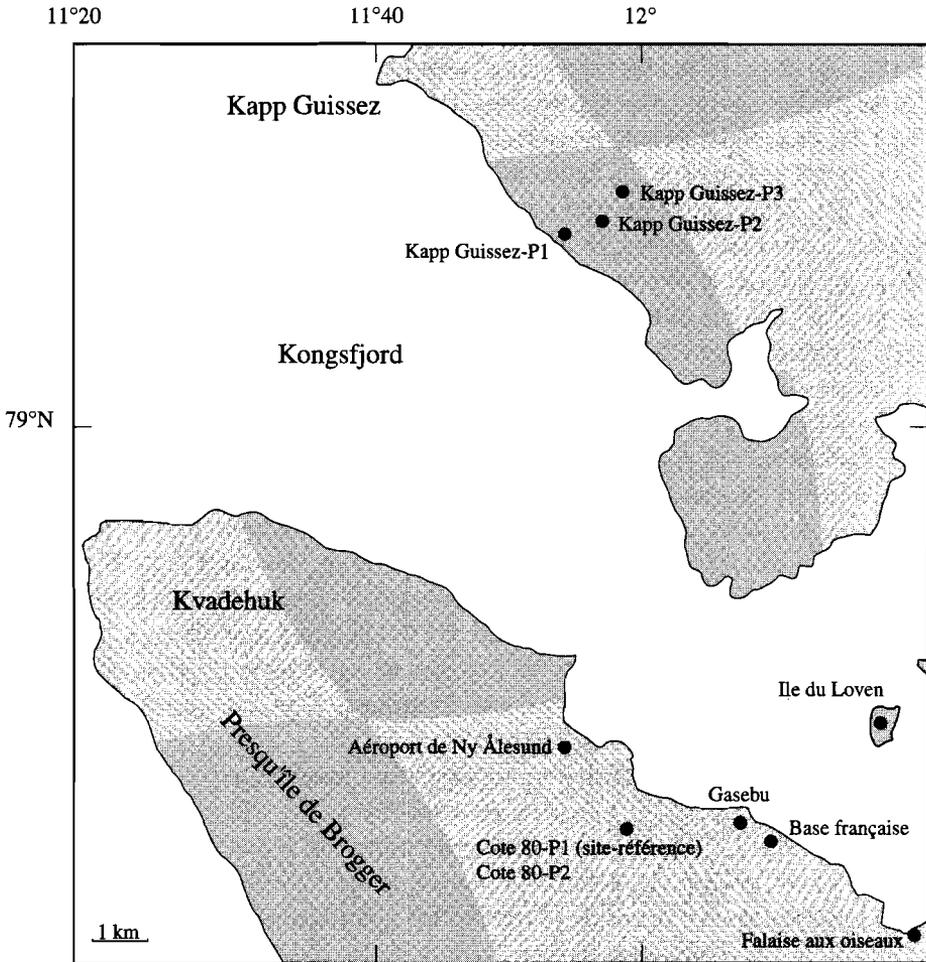


FIGURE 1.

Carte de localisation des sites d'étude autour du Kongsfjord (côte ouest du Spitsberg, Archipel du Svalbard).

*Location map of study sites around the Kongsfjord (west coast of Spitsbergen, Svalbard archipelago).*

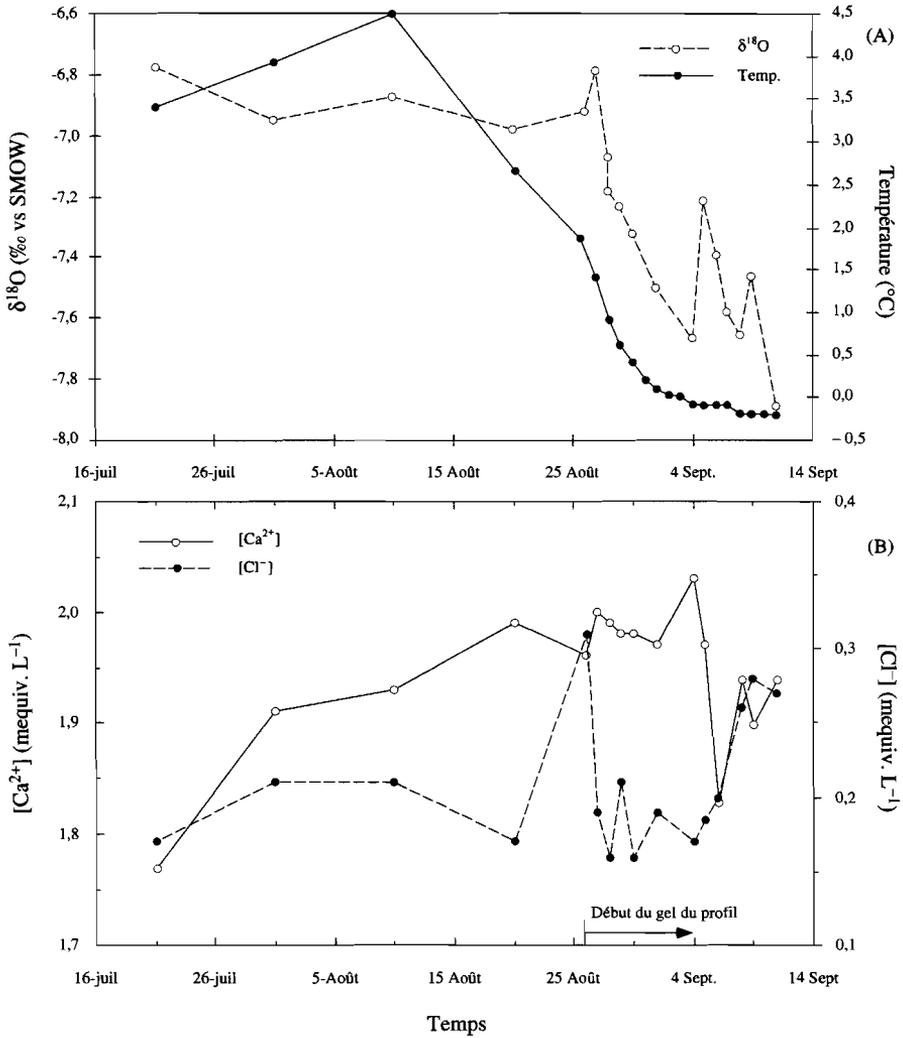


FIGURE 2.

Variations dans le temps des teneurs en  $^{18}\text{O}$  de l'eau et de la température du sol (A) et des teneurs en  $\text{Ca}^{2+}$  et en  $\text{Cl}^-$  (B) à 70 cm de profondeur (site de la « cote 80 »).

Variations through time of (A) the soil temperature and of the  $^{18}\text{O}$  contents of the soil water and of (B)  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Cl}^-$  contents at 70 cm depth (site of « cote 80 »).

l'eau ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^2\text{H}$ ), sur le carbone inorganique total dissous ( $\delta^{13}\text{C}$ ) et sur les carbonates secondaires ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\text{A}^{14}\text{C}$ ).

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

### Teneur en oxygène-18 de l'eau (site « cote 80 »)

Durant la période d'observation estivale (20 juillet - 25 août), les températures du sol sont positives jusqu'à environ 1 m de profondeur. La forte diminution des températures de l'air au début de la phase de reprise en gel, après le 25 août, induit une brusque diminution des températures de la couche active jusqu'à une valeur moyenne de  $-0,3^\circ\text{C}$  sur l'ensemble de la couche gelée, le 11 septembre (Marlin, 1991). Durant cette période, deux ondes de gel, l'une venant de l'atmosphère et l'autre du permafrost, progressent dans le profil en sens opposé pour se rejoindre à une profondeur moyenne de 60-70 cm. Comme l'eau localisée dans la porosité des sols peut rester liquide même sous des températures négatives (Anderson et Morgenstern, 1973), il a été possible de prélever le dernier échantillon d'eau le 11 septembre alors que la température du sol était de  $-0,3^\circ\text{C}$ .

Durant la phase de reprise en gel, les teneurs en  $^{18}\text{O}$  à différentes profondeurs, en particulier à  $-70$  cm, diminuent de  $-6,8$  à  $-7,9\%$  vs SMOW (Fig. 2). Cette variation isotopique, synchrone de la diminution de la température du sol, doit donc être reliée au gel des formations superficielles. À l'équilibre isotopique, le facteur de fractionnement entre l'eau et la glace est de 1,0031 (O'Neil, 1968). La glace étant enrichie en  $^{18}\text{O}$  par rapport à l'eau, par effet de bilan de masse isotopique, l'eau résiduelle se trouve alors appauvrie. Cet appauvrissement peut être décrit par une équation du type distillation de Rayleigh :

$$\delta - \delta_0 \approx \epsilon_{g/l} \ln f \quad (1)$$

où :  $\delta$  correspond à la composition isotopique de l'eau ;

$\delta_0$  est la composition initiale de l'eau avant le gel ;

$\epsilon_{g/l}$  est le facteur d'enrichissement isotopique entre la glace et l'eau liquide ;

$f$  est la fraction résiduelle de l'eau soumise au gel.

Selon l'équation (1), 35 % de l'eau du sol est gelée lors du dernier prélèvement d'eau, le 11 septembre.

Des profils moyens en oxygène-18 ont été réalisés en utilisant, pour chaque point de mesure,  $x$ , une moyenne glissante de trois mesures consécutives ( $x - 5$  cm,  $x$  et  $x + 5$  cm) (Fig. 3). En effet, les prélèvements ayant été effectués par bougies poreuses, en fonction de la teneur en eau et des propriétés hydrodynamiques des sédiments étudiés, il est possible qu'une bougie poreuse,

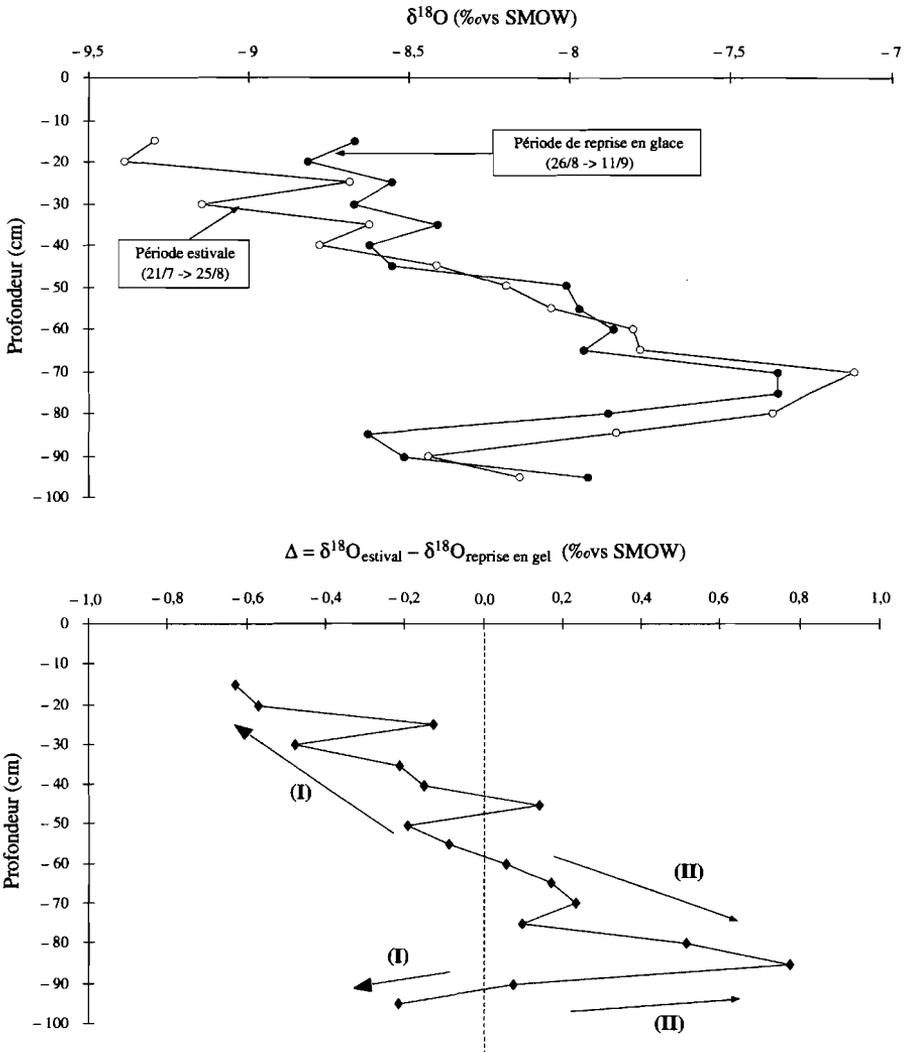


FIGURE 3.

Profils moyens en  $^{18}\text{O}$  des solutions du sol prélevées en période estivale et de reprise en gel au site de la « cote 80 ».

*Mean profiles in the  $^{18}\text{O}$  contents of soil solutions sampled during summer and the following freezing phase (site of « cote 80 »).*

placée à une profondeur donnée, intègre aussi bien les quelques centimètres de sédiments autour de la bougie elle-même que plusieurs centimètres sur une sphère d'influence supérieure à 5 cm autour de la bougie, ce qui nous a conduit dans ce cas à considérer les prélèvements effectués avec les bougies voisines.

Les variations observées dans ces profils moyens en oxygène-18 en période estivale et au début du gel du sol, sont significatives devant l'incertitude des mesures ( $\pm 0,2\%$ ) et devant les écarts-types calculés (de 0,9 à 0,5 dans la partie 5-35 cm, et, de 0,5 à 0,1 dans la partie inférieure à 35 cm) par rapport aux variations observées (de 2,3 %). Ainsi, les profils indiquent une zone d'enrichissement isotopique dans la partie centrale du profil (60-90 cm) et d'appauvrissement de part et d'autre (Fig. 3). Cette répartition isotopique verticale rendrait compte d'un déplacement de l'eau sous forme vapeur vers les pôles froids, *i.e.* l'atmosphère et le permafrost, selon un mécanisme de cryodessiccation lors du regel du sol (Jame and Norum, 1980; Van Vliet-Lanoé, 1985). Le déplacement de vapeur peut être réalisé en système clos, sans perte vers l'atmosphère entre les niveaux gelés. Ce phénomène est aussi mis en évidence dans le profil moyen d'excès en deutérium où l'on observe une zone d'évaporation des solutions autour de 70 cm (Marlin *et al.*, 1993). Si l'on s'intéresse au profil d'été, en absence de gel induit par l'atmosphère, l'existence et la persistance d'une zone d'enrichissement pendant l'été témoignent (1) d'un héritage des phases de reprise en gel précédentes; les solutions prélevées sont donc principalement des eaux résiduelles des années passées et dont la signature isotopique a déjà été modifiée par un ou plusieurs cycles gel-dégel; et, (2) d'un très faible renouvellement des solutions interstitielles au cours de la période estivale, c'est-à-dire durant la période hydrologiquement active sous ces latitudes. La teneur moyenne en oxygène-18 des eaux du sol en été ( $-8,2\%$ ) est supérieure à la teneur moyenne des précipitations de juillet et août 1989 ( $-11,1\%$ ), ce qui confirme bien la faible participation des pluies estivales de 1989 à l'infiltration. Toutefois, cette teneur moyenne des profils, comparée à celles des précipitations moyennes ( $-8,4\%$  pour la période 1964-1976; données de l'AIEA) témoigne bien d'une recharge estivale mais pluri-annuelle.

### Hydrochimie

Entre la période estivale et la période de reprise en gel, les eaux interstitielles du profil de la « cote 80 » présentent des variations de minéralisation. En effet, de juillet à août 1989, les conductivités électriques des solutions varient de 150 à 300  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  et diminuent autour de 100  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  lors de la période de gel, rendant compte d'une diminution globale des teneurs ioniques des eaux du sol. Ces eaux présentent un faciès hydrochimique bicarbonaté calcique. Tous les ions majeurs ne présentent pas de diminution. Si les espèces

ioniques impliquées dans le système calco-carbonique (carbone total inorganique dissous (CITD), calcium et magnésium) montrent une diminution de leurs concentrations, les autres espèces comme les chlorures, indiquent, quant à elles, de faibles augmentations de concentration (Fig. 2). Ces deux tendances pourraient résulter de trois processus simultanés (Marlin *et al.*, 1993) :

- 1) Pendant le gel de l'eau, avec une vitesse de gel suffisamment faible, les ions se répartissent entre les phases eau et glace selon un coefficient de distribution spécifique,  $k$  :

$$k = [x]_{\text{glace}} / [x]_{\text{eau}} \quad (2)$$

où  $[x]$  est la concentration de l'ion considéré dans la glace et l'eau.

Ce coefficient est, dans la plupart des cas, inférieur à 1 (Burton *et al.*, 1953 ; Leung and Carmichael, 1984 ; Sletten, 1988). Ainsi, par effet de bilan de masse chimique, les concentrations ioniques augmentent dans les solutions résiduelles (Fig. 2). Cependant, aucune quantification précise n'a été possible puisque toute modification de la cinétique de gel modifie largement ce coefficient de distribution (Hallet, 1976).

- 2) Pendant la période de gel, l'évaporation induite par la cryodessiccation est plus importante dans le dernier niveau à geler, expliquant le pic de concentration à 70 cm de profondeur. Cette augmentation peut conduire à la sursaturation des solutions vis-à-vis de la calcite.
- 3) Le calcium, élément incorporé dans une phase carbonatée, montre d'abord une augmentation globale de concentration similaire à celle observée pour les ions  $\text{Cl}^-$  en période estivale (Fig. 2). Cependant, l'augmentation en calcium est limitée par le produit de solubilité du carbonate solide,  $K_s$ . Durant la période de gel, les solutions deviennent légèrement sursaturées vis-à-vis de la calcite. Dès que les solutions du sol commencent à geler, la précipitation de calcite débute comme l'indique la diminution de l'indice de saturation vis-à-vis de ce minéral et la variation du pH de 8,5 à 7,9 (Marlin *et al.*, 1993). Cependant, la tendance générale de la baisse des teneurs en calcium montre des oscillations qui rendent compte d'une compétition entre deux processus : exclusion ionique entre la glace et l'eau résiduelle lors du gel des solutions et incorporation ionique dans le solide précipité.

### Teneurs en carbone 13 du CITD

Avant la reprise en gel du sol, les teneurs en  $^{13}\text{C}$  du carbone total inorganique dissous sont proches de  $-10\text{‰}$  (Marlin *et al.*, 1993). En introduisant les facteurs de fractionnement entre ces espèces carbonées et le  $\text{CO}_2$  gaz dans l'équation de bilan de masse isotopique CITD-espèces carbonées, il est possible

de vérifier l'équilibre potentiel de la phase gazeuse avec la solution en comparant valeurs mesurées et valeurs calculées :

$$\delta^{13}\text{C}_g \text{ calculé} = \delta^{13}\text{C}_{\text{CITD}} - \frac{(a)\epsilon_{g-a} + (b)\epsilon_{g-b} + (c)\epsilon_{g-c}}{(\text{CITD})} \quad (3)$$

où :

(a),(b),(c) indiquent respectivement les molarités en acide carbonique, en bicarbonate et en carbonate ;

$\text{CITD} = a + b + c$  ;

$\epsilon_{g-a}$ ,  $\epsilon_{g-b}$ , et  $\epsilon_{g-c}$  sont les facteurs de fractionnement de l'acide carbonique, du bicarbonate, du carbonate vis-à-vis du  $\text{CO}_2$  gaz ;

$\delta^{13}\text{C}_g$  est la teneur en carbone 13 du  $\text{CO}_2$  gaz.

Les  $\delta^{13}\text{C}_g$  calculés par l'équation (3) sont en accord avec les valeurs mesurées ( $\delta^{13}\text{C}$  du  $\text{CO}_2$  du sol  $\approx -20\text{‰}$  correspondant à un couvert végétal de plantes en C3, composé de mousses et de lichens) avec des différences n'excédant pas 1‰. Ceci prouve que, pendant l'été, les espèces carbonées sont en équilibre isotopique avec le  $\text{CO}_2$  du sol. La phase gazeuse imprime donc sa signature isotopique à la solution (système ouvert). Durant le gel du profil, la teneur en carbone 13 du CITD diminue de 4‰, en parallèle avec les variations des concentrations ioniques de la solution. Comme à l'équilibre isotopique entre le solide et la solution, la calcite est appauvrie de seulement 0,4‰ par rapport au bicarbonate à 0°C (Mook 1980), cette diminution peut résulter de la précipitation de calcite en condition hors équilibre comme l'ont montré les travaux de Clark et Lauriol (1992).

### Les carbonates secondaires

#### *Le site « cote 80 »*

Les carbonates secondaires du site de la « cote 80 » se présentent sous la forme de placages gris à bruns localisés principalement sur la face inférieure des éléments grossiers du profil (> 1 cm). Ces placages ont environ 1 mm d'épaisseur et une surface irrégulière (morphologie colonnaire). Leur présence a été notée tout le long du profil, à l'exception des niveaux 0-25 cm et du niveau de transition avec le permafrost (> 90 cm). Ceci confirme les résultats apportés par l'étude de la phase liquide : la précipitation est réalisée en système clos lors du gel des solutions et de la propagation des deux ondes de gel, atmosphère et permafrost, dans la couche active (« effet mâchoire »). En fonction des variations climatiques et des changements de la position du permafrost, la profondeur de fermeture du système a pu changer au cours du temps, ce qui explique en partie la présence des placages carbonatés sur l'ensemble du profil de sol.

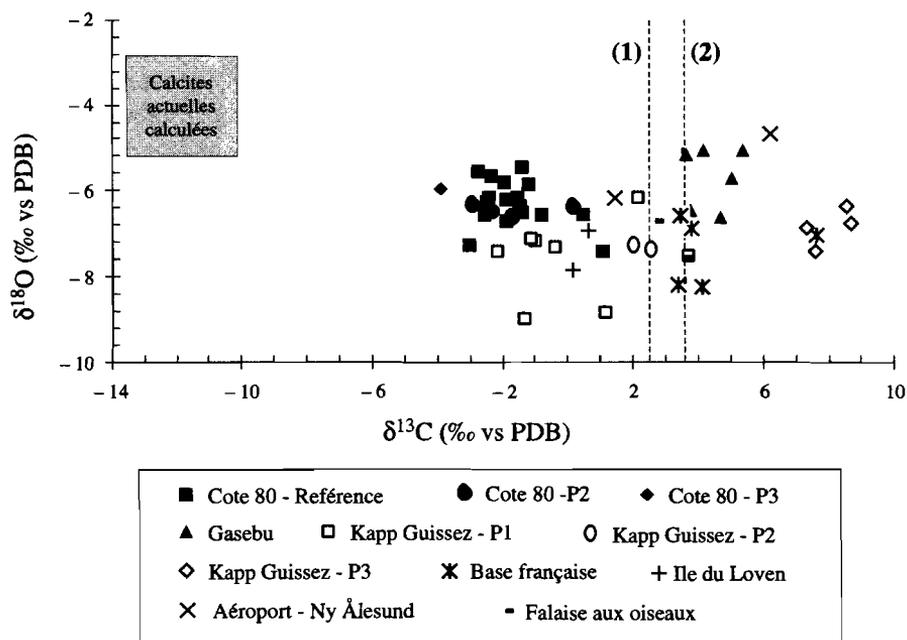


FIGURE 4.

Relation  $\delta^{13}\text{C}$  versus  $\delta^{18}\text{O}$  pour l'ensemble des sites d'étude.

Les droites (1) et (2) représentent les teneurs en carbone-13 de carbonates précipitant à l'équilibre avec un  $\text{CO}_2$  atmosphérique ayant (1) un  $\delta^{13}\text{C}$  holocène préindustriel ( $\sim -6,7\text{‰}$ ) et (2) un  $\delta^{13}\text{C}$  récent postindustriel ( $\sim -8,0\text{‰}$ ).

*Relationship  $\delta^{13}\text{C}$  versus  $\delta^{18}\text{O}$  for all the studied sites.*

*The lines (1) and (2) represent the carbon-13 contents of carbonates precipitating in equilibrium with an atmospheric  $\text{CO}_2$  isotopic signature of  $-6.7\text{‰}$  and of  $-8.0\text{‰}$  for the Holocene and modern periods respectively.*

D'un point de vue minéralogique, les encroûtements calcitiques sont essentiellement formés de calcite faiblement magnésienne englobant des éléments silicatés tels que quartz, feldspaths, micas, chlorite, et minéraux argileux. Ces éléments silicatés forment la fraction fine du profil. Les variations du rapport Mg/Ca obtenues sur ces carbonates par microsonde ionique indiquent 5 phases délimitant ainsi cinq lamines majeures (Courty *et al.*, 1994). Ces unités se distinguent également par d'autres éléments chimiques comme la silice, le fer, l'aluminium ou le potassium, sous forme d'inclusions détritiques dans certaines lamines carbonatées. L'analyse micromorphologique indique cependant que ces carbonates secondaires procèdent du même mécanisme de précipitation, par effet de froid, et que, probablement, seul le milieu de précipitation change d'une phase à l'autre (Courty *et al.*, 1994).

Les teneurs en isotopes stables des carbonates secondaires, étudiées dans leur globalité sans distinction de phases, varient de  $-3$  à  $+1$  ‰ en  $^{13}\text{C}$  et de  $-7,3$  à  $-5,5$  ‰ en  $^{18}\text{O}$  sur le site de la « cote 80 » (Fig. 4). L'observation des variations des teneurs en carbone 13 et en oxygène 18 des carbonates permet de mettre en évidence deux niveaux marquant la prépondérance de deux familles de carbonates précipités sous des conditions différentes.

À **30-40 cm**, l'enrichissement en  $^{13}\text{C}$  ( $\approx 3$  ‰) et l'appauvrissement relatif en  $^{18}\text{O}$  ( $\approx 3$  ‰) peuvent être reliés aux conditions climatiques prévalant pendant les phases de cristallisation. Les teneurs en  $^{18}\text{O}$  des carbonates indiqueraient alors une précipitation de calcite sous des conditions plus froides qu'actuellement. Selon l'équation de paléotempérature définie sur les carbonates (Fontes *et al.*, 1973), les teneurs en  $^{13}\text{C}$  du carbonate caractérisent une précipitation à partir d'une solution, à pH entre 7 et 8, à une température de  $0^\circ\text{C}$  en équilibre isotopique avec une phase gazeuse ayant une teneur en carbone 13 de  $-9$  ‰. Cette valeur calculée prouve qu'une quantité limitée de carbone biogénique participe à la signature en carbone 13 des carbonates secondaires. Rappelons que les valeurs mesurées des teneurs en carbone-13 du  $\text{CO}_2$  du sol actuel sont de l'ordre de  $-20$  ‰.

À **65-75 cm** de profondeur, l'appauvrissement relatif en  $^{13}\text{C}$  ( $\approx -2$  à  $-3$  ‰) et l'enrichissement en  $^{18}\text{O}$  de ce niveau ( $\approx -5,5$  à  $-6,0$  ‰) peuvent aussi être reliés aux conditions climatiques. Ces valeurs suggèrent que la calcite précipite alors à l'équilibre isotopique sous des conditions de températures plus élevées et avec une plus grande production biogénique, conditions probablement plus proches des conditions actuelles.

Les compositions isotopiques ( $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{18}\text{O}$ ) d'une calcite, précipitant actuellement à  $0^\circ\text{C}$ , et en équilibre isotopique avec la solution et la phase gazeuse du sol, ont été calculées en utilisant les équations de paléotempératures de Shackleton (1974) et Fontes *et al.* (1973). Ces compositions ont été reportées dans le graphique  $\delta^{13}\text{C}$  vs  $\delta^{18}\text{O}$  (Fig. 4). Ces teneurs théoriques calculées varient de  $-10,0$  à  $-13,5$  ‰ vs PDB en carbone-13 et de  $-2,4$  à  $-5,2$  ‰ vs PDB en oxygène-18 et diffèrent largement des teneurs mesurées qui sont, elles, plus élevées en carbone-13 et plus faibles en oxygène-18. Ainsi, les calcites actuelles qui constitueraient les laminations externes des carbonates secondaires, seraient donc plus appauvries en carbone-13 et plus enrichies en oxygène-18 que les lamines « internes » en supposant que la précipitation actuelle s'effectue bien en condition d'équilibre isotopique. La différence de compositions entre calcite actuelle théorique et calcite mesurée peut s'expliquer par (1) une modification des conditions de milieu au cours de la formation des carbonates secondaires, ce qui est en accord avec nos conclusions précédentes et/ou par (2) une précipitation, actuelle et/ou passée,

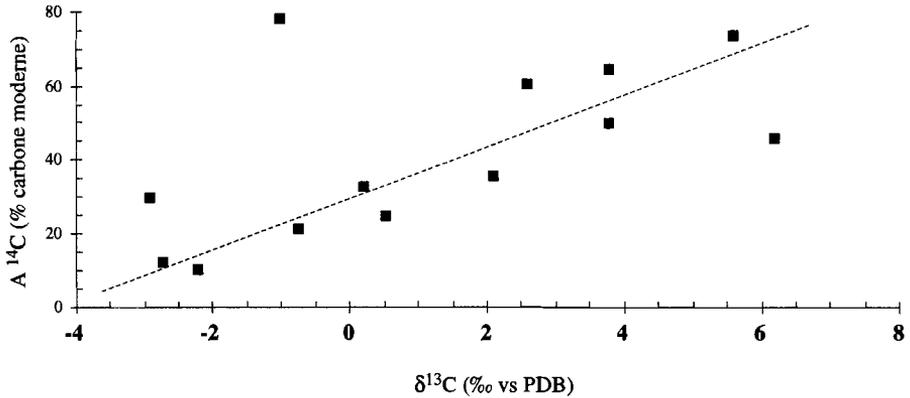


FIGURE 5.

Relation  $A^{14}C$  versus  $\delta^{13}C$  pour l'ensemble des sites d'étude.

*Relationship  $A^{14}C$  versus  $\delta^{13}C$  for all the studied sites.*

hors équilibre isotopique, incluant un fractionnement cinétique lors de gels brutaux des solutions (Clark et Lauriol, 1992).

Les activités radiocarbone des calcites de la « cote 80 » varient de 24,8 à 10,2 pcm (Fig. 5). Si l'on suppose une accréation continue et linéaire de l'encroûtement carbonaté de 10 000 ans B.P. à l'Actuel, on obtient des activités calculées de 45 ou 23 pcm, respectivement dans le cas d'un système ouvert ( $A_0 = 100$  pcm) et d'un système fermé ( $A_0 = 50$  pcm) sur le  $CO_2$  du sol. Ces valeurs sont largement supérieures à celles mesurées si l'on considère un fonctionnement en système ouvert mais, pour les valeurs de l'ordre de 20 pcm, celles-ci pourraient s'expliquer par une précipitation continue holocène en système clos. Cependant, le système clos ne rend sans doute pas compte du fonctionnement du profil étudié car (1) l'étude des teneurs en carbone-13 du CITD et de la phase gazeuse du sol montrent actuellement un fonctionnement en système ouvert et (2) il ne permet pas d'expliquer les activités les plus faibles, autour de 10 pcm. Il faut alors supposer qu'une fraction de l'encroûtement doit être composée de carbone « mort » (activité de 0 pcm), c'est à dire précipitée durant une période interglaciaire du Pléistocène (au delà de la période de temps couverte par le radiocarbone). La position topographique du site (+ 80 m) permet une telle interprétation si l'on se réfère aux travaux de Forman et Miller (1984) : ces auteurs indiquent en effet des âges de 130 à 290 ka pour les terrasses supérieures 55-80 m à Kvadehuk (pointe nord-ouest de la presqu'île de Brögger située à une quinzaine de kilomètres du site de la « cote 80 » ; Fig. 1). L'étude de ce site, en position haute, avec un profil de sol bien drainé et possédant une stratification et des carbonates secondaires en place, consti-

tue un exemple de milieu arctique non actif d'un point de vue de la dynamique des sédiments mais actif géochimiquement durant au moins tout l'Holocène.

### *Les autres sites du Kongsfjord*

Différents sites présentant des néogénèses carbonatées similaires à celles prélevées à la « cote 80 » ont été échantillonnés sur les rives nord et sud de la Baie du Roi (Fig. 1). Le choix des profils s'est effectué selon différents critères : la position topographique et la position dans le fjord, conditionnant dans cette région la période de déglaciation, la nature des matériaux parentaux (carbonates permo-carbonifères, marbre ou silicates avec une très faible quantité de carbonates), la qualité du drainage et le développement du couvert végétal. Les profils échantillonnés peuvent être scindés en deux groupes :

- profils stratifiés avec présence d'un sol, d'éléments fins dans le profil et développés sur des terrasses fluvio-glaciaires (cote 80 P1 et P2, Kapp Guisseez – P1 et P2, île du Loven) ;
- roches-mères carbonatées cryofractées sur place (marbre, carbonates permo-carbonifères ; sites de Base française, aéroport de Ny Ålesund), empilement massif de galets ou de débris de roches grossiers sans présence importante d'éléments fins (Gasebu, Kapp Guisseez – P3).

Des mesures isotopiques ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{18}\text{O}$ ,  $^{14}\text{C}$  conventionnel et par accélérateur de particules – Tandétron, Gif-sur-Yvette), ainsi que des observations micromorphologiques ont été réalisées sur l'ensemble des carbonates secondaires.

L'analyse des valeurs obtenues en carbone-13 et en oxygène-18 sur les carbonates prélevés à différentes profondeurs sur chacun des sites conduit à plusieurs observations. Le site référence de la « cote 80 » et le profil P2 échantillonné sur la même terrasse présentent les valeurs les plus appauvries en carbone-13 (entre + 1,0 et - 4,0‰) (Fig. 4). Les mesures obtenues sur les carbonates des autres sites permettent d'étendre la gamme des  $\delta^{13}\text{C}$  des calcites cryogéniques dans cette région vers des valeurs beaucoup plus positives (+ 8,7‰ pour le site de Kapp Guisseez-P3 ; Marlin *et al.*, en préparation). Cet écart de 12,7‰ en carbone-13 (variations entre - 4,0 et + 8,7‰) est relativement important pour des sites qui sont, actuellement dans des conditions de milieu qui ne diffèrent que par (1) la nature et la structure des matériaux parentaux et (2) par le degré de développement du couvert végétal, c'est à dire le degré de l'altération et de pédogénèse du site. Un simple calcul d'équilibre entre un  $\text{CO}_2$  atmosphérique (couche active sans production biogénique) et un carbonate à 0 °C donnerait, pour la calcite précipitée, des teneurs de + 2,4‰ pour un  $\delta^{13}\text{C}$   $\text{CO}_2$  de - 8,0‰ ( $\text{CO}_2$  atmosphérique récent) et de + 3,7‰ pour un  $\delta^{13}\text{C}$   $\text{CO}_2$  de - 6,7‰ ( $\text{CO}_2$  atmosphérique holocène ; Leuenberger *et al.*, 1992). Ces valeurs constituent une limite supérieure des  $\delta^{13}\text{C}$  de carbonates

précipités par effet de froid, dans des conditions de couvert végétal très réduit ou absent. La présence de matière organique ou d'une production végétale aurait pour conséquence un appauvrissement des teneurs en carbone-13 de la solution du sol et par conséquent des carbonates. Les carbonates étudiés ne peuvent donc pas avoir précipité à l'équilibre isotopique avec les phases gazeuse et liquide du sol. Les sites présentant les teneurs les plus élevées sont ceux constitués des roches-mères cryofractées sur place ou formés d'un empilement compact de galets, sans fraction fine (site de Kapp Guisnez 3, aéroport de Ny Ålesund, Base française et Gasebu) alors que les sites présentant les calcites les plus appauvries sont composés de sédiments fluvio-glaciaires stratifiés sous couvert végétal plus ou moins développé avec présence d'une fraction granulométrique fine. Dans les systèmes essentiellement rocheux et compacts, la progression de l'onde de gel à partir de l'atmosphère doit être plus rapide que dans les milieux stratifiés eu égard aux conductivités thermiques des matériaux. Comme l'ont prouvé les expériences en laboratoire de Clark et Lauriol (1992), nous devons envisager, pour ces carbonates, une précipitation par effet de froid hors équilibre isotopique. Si l'on se réfère à nos observations et mesures, le fractionnement cinétique dépendant des taux de gel se doit d'être plus important dans les milieux essentiellement rocheux où l'onde de froid progresse très rapidement et plus faible dans les profils où l'onde de gel est ralentie par la présence d'eau. Un dégazage de la solution au fur et à mesure du gel qui conduirait également à un enrichissement isotopique des carbonates précipités n'est pas envisageable ici puisque les teneurs en carbone-13 du CITD du site-référence de la « cote 80 » nous ont montré, au contraire, un appauvrissement de la solution au cours du gel.

Les teneurs en oxygène-18 des calcites définissent une gamme de variations plus restreinte (de  $-4,7$  à  $-8,8$  ‰) que celle observée pour le carbone 13. Il n'est donc pas possible de différencier les sites les uns des autres sur les seules teneurs en oxygène-18, qui représentent les teneurs isotopiques de l'eau du sol donc des précipitations moyennes locales, au facteur de fractionnement près. D'après l'équation de paléotempérature de Shackleton (1974), indiquant un fractionnement de  $4,3$  ‰ entre le carbonate et l'eau, les teneurs en oxygène-18 de l'eau du sol seraient comprises entre  $-9,0$  et  $-13,1$  ‰. Les teneurs calculées sont inférieures à celles mesurées, ce qui indique que la précipitation de carbonate s'est effectuée sous des conditions climatiques plus froides que l'actuel, responsables, en particulier, de la présence dans le passé de solutions du sol plus appauvries en oxygène-18 que celles qui ont pu être prélevées.

Six mesures d'activité en carbone-14 ont été obtenues par méthode conventionnelle ou par spectrométrie de masse par accélérateur de particules. Les activités varient largement, de  $10,2$  pcm (site-référence de la « cote 80 ») à

73,4 pcm (Kapp Guissez – P3) (Fig. 5). La bonne corrélation des points analytiques dans un diagramme  $A^{14}\text{C}$  versus  $\delta^{13}\text{C}$  indique que, dans le système étudié, le carbone-13, traceur dépendant des conditions de milieu est lié au carbone-14, traceur de temps et de mélange. Deux hypothèses peuvent expliquer cette répartition :

- un mélange de deux générations de carbonates en proportions variables : un carbonate ancien pléistocène appauvri en carbone-13 et un carbonate récent holocène plus riche en carbone-13. Les observations micromorphologiques ont effectivement montré un ou deux cycles de cristallisations selon les sites, chaque cycle lui même composé de 2 ou 3 lamines (Marlin *et al.*, en préparation). Il est difficile d'expliquer le sens des variations des teneurs en carbone-13 par des changements brutaux de conditions de milieu et des phases d'interruptions de croissance pendant l'Holocène.
- un début de fonctionnement différent d'un site à l'autre. L'évolution alors observée rendrait compte de la mise en place progressive d'une pédogénèse active sur les différents profils. La phase d'altération et de cryofraction des roches en serait le stade initial, expliquant ainsi les teneurs élevées en carbone-14 (calcite récente dans sa totalité) et en carbone 13 dans des milieux dépourvus d'une phase gazeuse à signature isotopique biogénique des sites de Kapp Guissez-P3 et de Gasebu. Le site-référence de la « cote 80 », présentant les carbonates secondaires les plus complets dans leur nombre de phases (5), est probablement celui qui a le fonctionnement le plus long mais également le sol le plus développé. Ceci est en bon accord avec les faibles activités en carbone 14 et les teneurs appauvries en carbone-13, témoin de la participation de carbone biogène à la signature isotopique des néogénèses carbonatées.

## CONCLUSION

Dans un sol essentiellement silicaté, les solutions du sol deviennent sursaturées vis-à-vis de la calcite durant le gel de la couche active. Cette sursaturation est le résultat de l'exclusion des solutés durant la formation de glace, et de l'évaporation associée à un déplacement de vapeur vers les deux pôles froids que sont l'atmosphère et le permafrost, en période de regel. Les concentrations en ions calcium et bicarbonate augmentent jusqu'à la sursaturation vis-à-vis de la calcite alors que les espèces ioniques non-interactives et conservées dans le système présentent une faible augmentation liée à la réduction de volume d'eau liquide dans le système. La précipitation de calcite est réalisée actuellement en système clos vis-à-vis du  $\text{CO}_2$  du sol. À l'équilibre isotopique, le facteur de fractionnement entre la calcite et le bicarbonate peut conduire à la formation d'une calcite appauvrie en  $^{13}\text{C}$  par rapport aux ions

bicarbonates. Dans les différents sites étudiés, la calcite secondaire est, elle, enrichie en  $^{13}\text{C}$  : faiblement enrichie pour les carbonates de la « cote 80 » où le  $\text{CO}_2$  du sol a une composante biogène, et inhabituellement enrichie (jusqu'à + 8,7 ‰) pour les calcites des profils « rocheux » sans fraction fine. En référence à Clark et Lauriol (1992), les forts enrichissements isotopiques peuvent s'expliquer par une précipitation en condition de non-équilibre isotopique. Le déséquilibre isotopique est d'autant plus marqué que le gel est rapide, ce qui peut s'appliquer aux profils de sol présentant peu de particules fines et caractérisés par de faibles teneurs en eau.

Les calcites secondaires présentent un maximum de 5 lamines distinguées par leur morphologie, leurs caractéristiques chimiques et isotopiques. Les conditions de milieu permettant la précipitation (température, production biogénique, présence de roches-mères carbonatées) peuvent être définies par les teneurs isotopiques moyennes. Selon les activités radiocarbone, les différentes étapes de la précipitation peuvent être reliées à l'Holocène pour les phases externes et au Pléistocène tardif pour les phases les plus internes des néogénèses les plus anciennes. Tous les profils peuvent avoir commencé à fonctionner à des périodes différentes de l'Holocène eu égard à leurs teneurs en carbone-13 et à leurs activités carbone-14. La corrélation existant entre les activités en  $^{14}\text{C}$  et les teneurs en  $^{13}\text{C}$  des carbonates témoigne probablement de la mise en place progressive au cours de l'Holocène d'une pédogénèse active sur les différents profils, après déglaciation et cryofracturation des roches nouvellement exposées. Le début du fonctionnement des profils en tant que milieu de précipitation de carbonates secondaires varierait d'un site à l'autre, tous positionnés différemment dans le fjord.

L'ensemble de cette étude, portant sur la dynamique des solutions en zone non saturée sous climat périglaciaire et sur les mécanismes conduisant à la précipitation des carbonates secondaires par effet de froid, a permis de proposer un modèle conceptuel de processus géochimiques actuels se produisant dans les formations superficielles soumises à un cycle gel-dégel annuel. Les calcites pédogénétiques, dont le mécanisme de précipitation a été étudié en laboratoire naturel au Spitzberg, intègrent de façon discontinue différentes périodes de cristallisation datant du Quaternaire récent, période durant laquelle il a largement été montré dans la littérature que le climat avait changé. Ce travail montre que les carbonates chimiques précipités par effet de froid peuvent être de bons enregistreurs des conditions de milieu et indirectement des conditions climatiques si les mécanismes qui conduisent à leur précipitation sont reconnus. Les activités radiocarbone peuvent être interprétées en terme d'âges si la géochimie du carbone du système est comprise. Le système étudié au Spitzberg a probablement enregistré différentes périodes d'avancées glaciaires. Les phases de glaciation ou de refroidissement conduisant au gel continu des

sols doivent être marquées par une réduction voire une absence de croissance cristalline. Au contraire, les optimums climatiques sont très probablement des périodes de croissance cristalline, de circulations hydriques, de développement de sols avec installation de matière organique.

## RÉFÉRENCES

- Anderson (D.M.), Morgenstern (N.R.), 1973. « Physics, chemistry and mechanics of frozen ground : a review ». In *Permafrost North American Contribution to the 2nd conference*, Washington D.C., *Natl. Acad. Sci.* : 257-288.
- Burton (J.A.), Slim (R.C.), Stichler (W.P.), 1953. « The distribution of solute in crystal grown from the melt. Part 1 ». *J. of Chem. Phys.* 21 (11) : 1987-1991.
- Clark (I.D.), Lauriol (B.), 1992. « Kinetic enrichment of stable isotopes in cryogenic calcites ». *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*, 102 : 217-228.
- Courty (M.A.), Marlin (C.), Dever (L.), Vachier (P.), Tremblay (P.), 1994. « The properties, genesis and environmental significance of calcitic pendants from High Arctic (Spitzbergen) ». *Geoderma*, 61 : 71-102.
- Fontes (J.-Ch.), Moussie (C.), Pouchan (P.), Weidmann (M.), 1973. « Phases humides au Pléistocène supérieur et à l'Holocène dans le sud de l'Afar ». *C.R.A.S.*, 277 : 1973-1976.
- Forman (S.L.), Miller (G.H.), 1984. « Time dependent soil morphologies and pedogenic processes on raised beaches, Bröggerhalvöya, Spitzbergen, Svalbard archipelago », *Arctic and Alpine Research*, 16 (4) : 381-394.
- Hallet (B.), 1976. « Deposit formed by subglacial precipitation of  $\text{CaCO}_3$  ». *Geol. Soc. of Am. Bull.* 87 : 1003-1015.
- Jame (Y.W.), Norum (D.I.), 1980. « Heat and mass transfer in a freezing porous medium ». *Water Res. Res.* 16 (4) : 811-819.
- Leuenberger (M.), Siegenthaler (U.), Langway 5C.C.), 1992. « Carbon isotope composition of atmospheric  $\text{CO}_2$  during the last ice age from an Antarctic ice core », *Nature*, 357 : 488-490.
- Leung (W.K.S.), Carmichael (G.R.), 1984. « Solute redistribution during normal freezing ». *Water, Air and Soil Pollution*, 21 : 141-150.
- Marlin (C.), 1991. *Étude du transfert des solutés et des interactions eaux-roches en zone non saturée sous climat périglaciaire – presque île de Brögger (Svalbard)*. Thèse de 3<sup>e</sup> cycle. Université Paris-Sud.
- Marlin (C.), Dever (L.), Vachier (P.), Courty (M.A.), 1993. « Variations chimiques et isotopiques de l'eau du sol lors de la reprise en gel d'une

- couche active sur permafrost continu (presqu'île de Brögger, Svalbard) ». *Canadian Journal of Earth Sciences*, 30 : 806-813.
- Marlin (C.), Courty (M.A.), 1996. « Geochemistry and micromorphology of calcitic pendants from the Kongsfjord (Spitzbergen) ». En préparation pour *Quaternary Research*.
- Mook (W.G.), 1980. « On the carbon isotope fractionation during precipitation of calcium carbonate with  $^{14}\text{C}$  ». *Proc. Symp. Advisory Group Meeting, Vienna*, pp. 213-225.
- O'Neil (J.R.), 1968. « Hydrogen and oxygen isotope fractionation between ice and water ». *J. Phys. Chem.* 72 (10) : 3683-3684.
- Shackleton (N.J.), 1974. « Attainment of isotopic equilibrium between ocean water and the benthonic foraminifera genus *Uvigerina* : isotopic changes in the ocean during the last glacial ». *Coll. Int. CNRS*, 219 : 203-209.
- Sletten (R.), 1988. « The formation of pedogenetic carbonates on Svalbard : the influence of cold temperature and freezing ». *V Conference on Permafrost, Trondheim*. pp. 467-472.
- Van Vliet-Lanoé (B.), 1985. *Frost effects in soils. Soils and quaternary landscape evolution*. pp. 117-158.