

GÉOCHIMIE. — Carbone-14, carbone-13 et oxygène-18 dans les sédiments carbonatés du lac Titicaca. Premières estimations des vitesses de sédimentation et essai de paléoclimatologie. Note (\*) de Jean-Charles Fontes, Bruno Boulangé et Luis-Alberto Rodrigo, présentée par Georges Millot.

La précipitation des carbonates se produit et s'est produite dans des conditions voisines de l'équilibre avec l'eau du lac et le CO<sub>2</sub> de l'atmosphère. La vitesse moyenne de sédimentation est de l'ordre de 0,5 mm.an<sup>-1</sup> au cours du dernier millénaire qui a vu le bilan hydrologique du lac fluctuer assez largement.

*Stable isotope and radiocarbon measurements in carbonates from Titicaca lake indicate equilibrium with lake water and atmospheric CO<sub>2</sub>. Average sedimentation rate is close to 0,5 mm.yr<sup>-1</sup> for the last millenium which was marked by large fluctuations of the hydrologic balance and lake level.*

Le lac Titicaca se présente dans une situation morphoclimatique unique ([1], [2]) : lac tropical frais (≈ 8°C) et oligotrophe, vaste réservoir (835 km<sup>3</sup>), au bassin versant de faible extension (57 340 km<sup>2</sup>) et de pente réduite (< 10°/‰), malgré la haute altitude du plan d'eau (3 810 m). La sédimentation détritique reste essentiellement cantonnée à proximité des rives [2], tandis que les dépôts de matière organique et les néogènes siliceuses et silicatées sont dominés par l'accumulation de carbonates authigènes imputables à l'activité de mollusques Gastéropodes et de Characées.

Une carotte de 70 cm de long, retirée sous une tranche d'eau de 7 m en baie d'Achacachi, révéla un contenu en carbonate supérieur à 60 %. Ce matériel permit la détermination des teneurs en <sup>14</sup>C, <sup>13</sup>C et <sup>18</sup>O, dont il est ici rendu compte (tableau I).

TABLEAU I

Composition minéralogique, teneurs en isotopes stables et en radiocarbone des sédiments carbonatés de la carotte n° 57 [2], en baie d'Achacachi (lac Titicaca).

N°	Prof. (cm)	Phase carbonatée (%)		δ <sup>13</sup> C (PDB)	δ <sup>18</sup> O (PDB)	δ <sup>18</sup> O (SMOW)	A <sup>14</sup> C (% mod.)	Age B.P.
		Calcite	Aragonite					
57 a. ....	0-5	93	7	+3.92	-4.54	+26,18	100,0 ± 1,3	Actuel
57 d. ....	35-45	77	23	+3.21	-3.35	+27,41	96,0 ± 1,5	325 ± 90
57 e. ....	45-50	n. d.	n. d.	n. d.	-	n. d.	89,3 ± 1,0	910 ± 80
57 f. ....	60-70	68	32	+3.04	-3,15	+27,73	85,7 ± 1,5	1 240 ± 90

RÉSULTATS. — L'activité en radiocarbone est exprimée en parts pour cent de celle d'un carbone dit « moderne », qui représente 0,95 de l'activité, en 1950, de l'acide oxalique étalon distribué par les soins du « National Bureau of Standards » des États-Unis d'Amérique.

Les teneurs en carbone-13 et en oxygène-18 des carbonates sont repérées en parts pour mille de différence relative à celle du carbonate étalon dit PDB (Pee Dee Formation Belemnite). Les teneurs en oxygène-18 sont également transcrites de la même manière par rapport à l'étalon SMOW (Standard Mean Ocean Water).

COMPORTEMENT DES ISOTOPES DU CARBONE DANS LE SYSTÈME CALCO-CARBONIQUE DU LAC. — Avant de traduire l'activité d'un carbonate en terme d'âge, il convient de s'assurer que la précipitation est intervenue en équilibre avec le gaz carbonique de l'atmosphère *via* la suite d'équilibres chimiques du carbone dissous. La cristallisation a alors pour effet d'isoler un témoin de l'activité de l'atmosphère et de déclencher ainsi sans retard le départ de l'horloge radiométrique. Deux sortes de vérifications de la réalisation de cet état d'équilibre sont possibles, l'un est l'examen direct des conditions actuelles ou récentes de précipitation, l'autre procède d'un raisonnement indirect fondé sur l'étude des teneurs en isotopes stables.



Fonds Documentaire IRD  
Cote : B\*22893 Ex : 1

Les sédiments de la partie supérieure de la carotte affichent une activité très compatible avec celle de l'atmosphère, avant que ne débutât la série d'essais thermonucléaires aériens des années 50-60. L'équilibre isotopique ainsi mis en évidence pour les périodes récentes suggère que les âges radiométriques peuvent donc être assez proches des âges réels.

Cet équilibre devrait aussi s'appliquer aux isotopes stables du carbone. Toutefois, la sensibilité relative des mesures de teneurs en  $^{13}\text{C}$  est 50 à 100 fois plus grande que celle des mesures de teneurs en  $^{14}\text{C}$ . Cet effet de loupe autorise, et souvent oblige, à prendre en compte des variations qui restent assez négligeables dans l'interprétation des teneurs en  $^{14}\text{C}$ . Lorsque le  $\text{CO}_2$  de l'atmosphère se dissout dans la masse des eaux lacustres avant de présider à la cristallisation des carbonates, cela peut être par le simple fait de la pression partielle de ce gaz dans l'atmosphère, ou encore à l'issue d'un relais par les végétaux aquatiques assimilateurs de  $\text{CO}_2$ . Chacun des deux mécanismes est jalonné de fractionnements isotopiques importants qui produisent des effets finaux opposés. Le carbone qui a suivi la voie chimique donne lieu à la cristallisation d'un carbonate qui est enrichi, tandis que le carbone qui transite par la voie biochimique est appauvri en isotopes lourds par rapport au  $\text{CO}_2$  atmosphérique. Le carbonate qui inclut une part de carbone biogénique est donc appauvri en isotopes lourds par rapport à celui qui s'est élaboré aux dépens d'un carbone dissous en équilibre avec l'atmosphère. Cet appauvrissement varie de quelques parts pour mille dans les cas les plus fréquents, et par exemple pour les carbonates marins des zones d'activité biologique, à parfois plus de 20 ‰, lorsque le carbonate résulte entièrement d'une minéralisation de la matière organique à l'écart de toute influence de l'atmosphère. Bien que les effets isotopiques soient environ deux fois plus importants dans le cas du carbone-14 que dans celui du carbone-13, ils sont donc limités à quelques dizaines de parts pour mille, soit quelques parts pour cent, c'est-à-dire restent en général subalternes, ou même négligeables pour les calculs d'âge. En revanche, il ne sera généralement pas possible de mettre en évidence l'équilibre direct avec l'atmosphère par l'examen des teneurs en  $^{13}\text{C}$ , dès lors que le carbone total dissous du milieu comportera une fraction de  $\text{CO}_2$  biogène. Toutefois, certaines situations géochimiques et/ou hydrologiques précises vont permettre de se rapprocher, voire d'atteindre cet équilibre. Cela peut être le cas de lacs oligotrophes où la faible production primaire de  $\text{CO}_2$  biogène est à chaque instant supplantée par la dissolution du  $\text{CO}_2$  atmosphérique, elle-même facilitée par le brassage efficace des eaux. C'est encore le cas des lacs très alimentés en cations alcalins ou alcalino-terreux par le jeu de l'altération, où la tendance à l'augmentation du pH se trouve contrariée par la dissociation de plus en plus rapide du  $\text{CO}_2$  dissous, ce qui entraîne une augmentation du flux de passage du  $\text{CO}_2$  de l'atmosphère vers la masse liquide. Ce dernier cas est, par exemple, celui du lac Tchad où certains Gastéropodes élaborent la calcite de leur coquille, en équilibre avec l'atmosphère [3], ou, de façon plus prononcée encore, du lac Abhé, aux confins éthiopo-djiboutiens, où des concrétions hydrothermales se sont édifiées à partir d'un réservoir de carbone total dissous en équilibre avec l'atmosphère [4].

Il est notoire que la teneur en  $^{18}\text{O}$  du carbonate qui se précipite en équilibre, est liée à celle de l'eau du milieu et à la température par la relation [5] :

$$(1) \quad t(^{\circ}\text{C}) = 16,9 - 4,2 \Delta^{18} + 0,13 (\Delta^{18})^2,$$

où  $\Delta^{18}$  représente la différence de teneur en oxygène-18 entre le carbonate solide et l'eau du milieu repérée par rapport au même étalon de travail à l'issue des manipulations classiques.

Par homologie et en utilisant les données théoriques [6] de Bottinga, Fontes et coll. ont proposé la relation [7] :

$$(2) \quad t(^{\circ}\text{C}) = 147,7 - 14,8 \Delta^{13} + 0,266 (\Delta^{13})^2,$$

dans laquelle  $\Delta^{13}$  représente la différence de teneur en carbone-13 entre le même carbonate solide et le gaz carbonique gazeux du milieu (voisin de  $-7$  à  $-8$  ‰ dans le cas du  $\text{CO}_2$  atmosphérique [8]).

En considérant les conditions actuelles du lac Titicaca, l'application simultanée de ces équations conduit à un ajustement assez satisfaisant (tableau II). La conclusion est simple mais importante : les carbonates du lac Titicaca prélevés en baie d'Achacachi se précipitent dans des conditions très voisines de l'équilibre avec l'eau du lac et le réservoir atmosphérique, pratiquement sans intervention de  $\text{CO}_2$  biogène. On admettra qu'il en fut toujours de même dans l'intervalle de temps de sédimentation exploité par le carottage. De la sorte, on trouve d'une part une raison supplémentaire de considérer que les âges radiométriques sont proches des âges calendaires et d'autre part on peut résoudre le système des équations (1) et (2) en injectant une valeur paramétrique de la teneur en  $^{13}\text{C}$  du  $\text{CO}_2$  atmosphérique dans l'équation (2). On évalue ainsi la température de cristallisation qui, reportée dans l'équation (1), permet de calculer une valeur de la composition isotopique de l'oxygène de l'eau du lac lors de la cristallisation.

TABLEAU II

*Ajustement des teneurs en isotopes stables de l'échantillon 57a (voir tableau I) aux conditions actuelles de milieu [11] par application des équations (1) et (2).*

$\delta^{18}\text{O}$ ( $\text{H}_2\text{O}$ moyen) mesuré (SMOW)	Température (°C)	$\delta^{13}\text{C}$ ( $\text{CO}_2$ gaz) adopté	Temp. (calculée) (°C)	$\delta^{18}\text{O}$ ( $\text{H}_2\text{O}$ calculé) (SMOW)
$-4,42$ (sept. 1976)	11,1 (fond)	$-7,30$	16,3	$-4,5$
à $-3,76$ (mars 1977)	à 17,7 (max. surface)	$-7,00$	19,0	$-3,9$

AGES RADIOMÉTRIQUES ET VITESSE DE SÉDIMENTATION. — Le calcul conduit aux valeurs suivantes de la vitesse de sédimentation :

Intervalle (moyenne)	Temps	Vitesse de sédimentation (moyenne)
60-0 cm	1 240 ans	$0,5 \text{ mm} \cdot \text{an}^{-1}$
47,5-0 cm	910 ans	$0,5 \text{ mm} \cdot \text{an}^{-1}$
40-0 cm	325 ans	$1,2 \text{ mm} \cdot \text{an}^{-1}$
65-47,5 cm	330 ans	$0,5 \text{ mm} \cdot \text{an}^{-1}$
47,5-40 cm	585 ans	$0,1 \text{ mm} \cdot \text{an}^{-1}$
40-10 cm	~ 300 ans	~ $1 \text{ mm} \cdot \text{an}^{-1}$

Au vu de ces premiers résultats, il apparaît que la vitesse d'accumulation de sédiments carbonatés aurait fluctué au cours des 12 derniers siècles en marquant notamment une pause entre 900 et 300 ans B.P. Toutefois, les incertitudes sur les âges radiométriques, la nécessité de traiter tout un intervalle pour pouvoir disposer d'une prise d'essai suffisante, impliquent que l'aspect fondamental des variations probables de la vitesse de sédimentation fasse l'objet d'une étude spécifique ultérieure. La vitesse moyenne de  $1,2 \text{ mm} \cdot \text{an}^{-1}$  pour les 40 premiers centimètres est très compatible avec la valeur obtenue ( $0,1 \text{ cm} \cdot \text{an}^{-1}$ ) pour un intervalle comparable (42 cm) par la méthode du  $^{210}\text{Pb}$  [9].

ÉLÉMENTS DE PALÉOLIMNOLOGIE ET PALÉOCLIMATOLOGIE. — La résolution des équations (1) et (2) est tentée en utilisant des valeurs de  $\delta^{13}\text{C}$  ( $\text{CO}_2$  gazeux du milieu) comprises entre  $-6,5$  ‰ qui est probablement la valeur la plus forte que l'on puisse attribuer au  $\text{CO}_2$  de l'atmosphère au cours du dernier millénaire [8] et  $-7,5$  ‰ qui est probablement la teneur

en  $^{13}\text{C}$  la plus basse possible pour le  $\text{CO}_2$  de l'atmosphère, avant que l'apport imputable à la combustion des charbons, des huiles et des gaz fossiles n'en abaissât la teneur en  $^{13}\text{C}$ , puisque l'on sait que ces produits sont très appauvris en isotopes lourds [10].

On calcule de la sorte différentes valeurs de la température des eaux et de la composition isotopique des eaux du lac Titicaca au cours des 12 derniers siècles (tableau III). Il apparaît que la valeur de  $\delta^{13}\text{C}$  ( $\text{CO}_2$  gazeux atm.) =  $-6,5$  conduit à des valeurs très élevées et peu vraisemblables de la température. Pour des valeurs de  $-7,5$  de  $\delta^{13}\text{C}$  ( $\text{CO}_2$  atm.), on calcule des températures encore nettement plus élevées que les maximums actuels, ce qui peut s'interpréter en considérant que les carbonates se sont préférentiellement précipités aux périodes les plus chaudes d'étés exceptionnels.

TABLEAU III  
Essai d'évaluation de la température et de la composition isotopique de l'eau par application des équations (1) et (2), après correction des teneurs en  $^{13}\text{C}$  pour le fractionnement propre à l'aragonite [12].

Désignation	Age (B.P.)	$\delta^{13}\text{C}$ ( $\text{CO}_2$ gazeux)	T ( $^{\circ}\text{C}$ ) calculée	$\delta^{18}\text{O}$ ( $\text{H}_2\text{O}$ ) calculé
57 d. ....	325	$-6,5$ à $-7,5$	33,1 à 23,5	+0,3 à $-1,7$
57 f. ....	1 240	$-6,5$ à $-7,5$	36,4 à 26,7	+1,1 à $-0,8$

Toutefois, l'ajustement à des températures plus basses pourrait être obtenu en adoptant des valeurs de  $\delta^{13}\text{C}$  ( $\text{CO}_2$  gazeux du milieu) inférieures à la valeur actuelle, ce qui signifierait que l'activité organique aurait été plus développée ou le brassage moins efficace qu'actuellement. Aucun argument sédimentologique [2] ne permettant d'étayer l'hypothèse d'une plus grande activité organique au cours des derniers siècles dans un lac au bilan hydrologique très comparable au bilan actuel, cette éventualité sera écartée et nous retiendrons l'hypothèse d'une eau lacustre pouvant avoir été plus chaude qu'actuellement.

Il est alors intéressant de noter que les eaux auraient pris, au cours du dernier millénaire, des teneurs en isotopes lourds très supérieures aux teneurs actuelles. Cela suggère que le bilan hydrologique du lac Titicaca a fortement varié pendant le dernier millénaire et, notamment, que l'influence relative de l'ablation évaporatoire a pu être plus prononcée avec, comme corollaires, une salinité plus forte et un plan d'eau probablement plus bas, susceptible de s'échauffer davantage que de nos jours en baie d'Achacachi.

(\*) Remise le 6 juillet 1981.

- [1] P. J. RICHÉSON, C. WIDMER et T. KITTEL, *Inst. Ecol. Univ. California*, Davis, Publ. 14, 1977, 52 p.  
 [2] B. BOULANGÉ et C. VARGAS, *Cahier de l'O.R.S.T.O.M.*, sér. Hydrobiologie (sous presse).  
 [3] F. GASSE, J.-Ch. FONTES et P. ROGNON, *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology*, 15, 1974, p. 109-148.  
 [4] J.-Ch. FONTES, P. POUCHAN, J. F. SALIÈGE et G. M. ZUPPI, in *Arid Zone Hydrology*, A.I.E.A. Vienne, 1980, p. 237-262.  
 [5] H. CRAIG, in *Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures*, Pisa, 1965, p. 161-182.  
 [6] Y. BOTTINGA, *J. Phys. Chem.*, 72, 1968, p. 800-808.  
 [7] J.-Ch. FONTES, C. LEPVRIER, F. MELIÈRES et C. PIERRE, *Konk. Nederlands Acad. Amsterdam*, 1978, p. 91-100.  
 [8] H. CRAIG et C. D. KEELING, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 27, 1963, p. 549-551.  
 [9] M. KOIDE, K. W. BRULAND et D. GOLDBERG, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37, 1973, p. 1171-1187.  
 [10] P. DEINES, in *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1980, p. 329-406.  
 [11] J.-Ch. FONTES, B. BOULANGÉ, J. P. CARMOUZE et T. FLORKOWSKI, in *Isotopes in Lake Studies*, A.I.E.A., Vienne, 1979, p. 145-150.  
 [12] M. RUBINSON et R. N. CLAYTON, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 33, 1969, p. 997-1022.

J.-Ch. F. : Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie isotopique,  
Université Paris-Sud, 91405 Orsay Cedex;

B. B. : O.R.S.T.O.M., 24, rue Bayard, 75008 Paris;

É. A. R. : Universidad Mayor de San Andres, La Paz, Bolivie.