

Université du Québec
Institut National de la Recherche Scientifique
Centre Eau Terre Environnement

**Caractérisation microsedimentologique et géochimique des sédiments
lacustres de la Laguna Potrok Aike, dans la province de Santa Cruz en
Patagonie argentine : implications paléoenvironnementales et
paléoclimatiques**

Par
Guillaume Jouve

Thèse présentée pour l'obtention du grade de
Philosophiae doctor (Ph.D.)
en sciences de la terre

Jury d'évaluation

Président du jury et
examineur interne

Yves Bégin
INRS, Eau Terre et Environnement

Examineur externe

Murray Hay
Département des Sciences humaines,
Université du Québec À Chicoutimi

Étienne Boucher
Département de géographie,
Université du Québec à Montréal

Directeur de recherche

Pierre Francus
INRS, Eau Terre et Environnement

Codirecteur de recherche

Scott Lamoureux
Department of Geography, Queen's
University

AVANT PROPOS

“Tout ce que nous avons à décider, c’est ce que nous devons faire du temps qui nous est imparti.” Gandalf, *Le Seigneur des Anneaux, La Communauté de l’Anneau*.

J’ai l’impression d’avoir été à l’école depuis ma naissance, ce qui est assez près de la réalité, malgré les « imperfections » de parcours... évidemment! Ça commence à la crèche si je ne m’abuse (la garderie je m’en souviens moins bien). À la crèche, donc, on découvre qu’il existe plus de 3 personnes dans ce monde; à la maternelle, on apprend comment communiquer avec le reste du monde; au primaire, on est censé croire que la lecture ou les mathématiques servent à quelque chose dans la vie; au secondaire, on essaie de s’intégrer dans le monde; à l’université on redécouvre le monde et on s’attarde enfin sur ce que l’on aime, et enfin, arrive la fin, arrive le doctorat! Pour moi le doctorat, c’est comme un mélange de tout ceci : une sorte de réapprentissage de tout notre parcours scolaire. Au début du doc, on ne sait pas mais on fait des conférences pour dire : « je ne sais pas mais... j’y vais trouver! », puis au milieu on se dit « Je ne sais toujours pas et ça m’étonnerait que je trouve! », et à la fin on se dit : « J’ai peut-être trouvé, faudrait juste que je fasse encore 38 analyses pour être sûr... mais il faut que ça cesse! ». Souvent, au cours de mon doc, j’allais voir un homme dans son bureau au 5^{ème} étage de l’INRS (il se reconnaîtra j’en suis sûr) pour lui demander conseil et il me répétait souvent : « Guillaume, la Science est un édifice qui se monte pierre après pierre ». Rares ont été les moments de ma vie où j’ai senti que j’avais le temps pour creuser les choses. Ce fut une aventure PASSIONNANTE! Beaucoup m’auront parlé de la frénésie d’un doctorat, de la course à la publication ou encore du stress. Ce qui est parfois vrai. Mais peu m’auront parlé du doctorat comme d’une période où l’on a le temps. Oui, le temps de se pencher sur les choses. J’aurai sincèrement appris, travaillé, réappris, retravaillé, puis (je l’espère) compris, et enfin conclu. Alors, voilà aujourd’hui je comprends tout ça : **un doctorat, c’est la possibilité de se rendre compte que l’on sait peu de choses, que l’on sert peu, que malgré tout la science avance, et qu’elle existe uniquement à travers cela.** Dès lors, quelle leçon doit-on tirer de cela? De l’humilité? Ce serait bien non?

REMERCIEMENTS

Tout d'abord je voudrais remercier infiniment ma Blonde, Sarah, avec qui j'ai traversé mes 2 dernières années de doctorat, et qui n'a jamais cessé de croire que je fais du bon boulot. MERCI encore pour ta *foi* en moi!

Puis, je voudrais remercier mes parents qui, comme ils le disent si souvent, « m'ont tiré » avec force et amour durant le secondaire et m'ont donné la possibilité de faire de longues et belles études. MERCI mille fois pour tout !!! Merci également à ma sœur Isabelle pour son amour et son appui depuis toujours, et pour m'avoir offert la plus merveilleuse des filleules et un nouveau magnifique petit neveu que je connais malheureusement si peu...

Encore, une spéciale dédicace à mes amis de Marseille et d'ailleurs : Fred, Mehdi, Schrell, Lucio, Manue, Manue, Vincent, Baptiste, Loïc, Greg, Cécile, Baz, Ghislaine, Claire, Franky, Adrien, Mathieu ... qui m'ont appuyé lors de mon départ au Québec sans me renier et qui m'ont permis de me sentir libre dans cette aventure. Merci également à tous mes amis proches du Québec : Pomponnette, JAD, Christiane, Butch, Isabelle, Émile, Jeanne, Agathe, Pierrick, Bastien (Junior), Hélène, Laura, Guillaume, Laura, Catherine, Quentin, Paco, Josué, Angus, Nawfel, Patrick, Guillaume, Julie, Thibault, Clodine, JB, Hervé, Stelly, Laurence, Frank, Maxime, Audrey, Yohann, Anne, Louis-César, Crickette, Simon, Vlad, Pascal, Séverine ...

Ensuite, une spéciale dédicace au labo Rock'n Varves de l'INRS pour tous leurs conseils avisés et leur patience parfois admirable, comme celle d'Arnaud qui m'a VRAIMENT soutenu et permis de venir à bout de mes travaux de laboratoire, surtout sur LE MEB, sans trop m'arracher les cheveux!

Many thanks to you Scott and many thanks to all scientists from your lab, for their hospitality and amiability during my two weeks of grain size analyses in Kingston.

Je remercie également tous les membres du jury pour avoir accepté de juger mon travail.

Je remercie aussi tous les relecteurs de mon article publié dans Quaternary Science Reviews, pour leurs précieux commentaires et suggestions.

Finalement, les derniers et **NON LES MOINDRES**, je voudrais remercier 2 personnes en particulier : Pierre Francus et Charles Gobeil. Pierre, merci pour ton écoute, ta disponibilité et pour toute la formation que m'a donné. J'ai très souvent entendu des doctorants n'ayant pas l'intérêt et le retour suffisants de leur professeur pour savoir que **c'est une force** alors MERCI! Charles, merci pour ton discernement et tous ces précieux recadrages intellectuels lors de mes questionnements nombreux.

La grande majorité des analyses, résultats, interprétations et conclusions sont le fruit de mon travail. Cependant, au cours de la lecture, le lecteur pourra noter que l'emploi du « nous » est souvent favorisé. Celui-ci permet de respecter l'ensemble de l'équipe de travail et d'autres collègues « géoscientifiques » qui m'ont soutenus ou convaincu.

RÉSUMÉ

Cette thèse a pour but de comprendre comment les propriétés sédimentaires sont influencées par le climat et l'environnement au cours du temps. Nous avons donc étudié l'aspect sédimentologique et géochimique à l'échelle microscopique (μ -XRF, MEB-EDS, granulométrie laser et par analyse d'image) des sédiments lacustres d'un lac de maar situé aux moyennes à hautes latitudes de l'Hémisphère Sud en Patagonie argentine, dans la province de Santa Cruz. Nous nous sommes intéressés à plusieurs thèmes de recherche : (1) les changements abrupts du climat en Patagonie et ses relations avec les signaux antarctiques, région qui entretient des relations étroites avec notre site d'étude en raison de leur proximité ; (2) les relations entre la nature du sédiment (composition et granulométrie) et son signal géochimique ; (3) les résultats μ -XRF en tant qu'indicateur des changements environnementaux et climatiques.

Les analyses microsédimentologiques lors du Tardiglaciaire, entre 10500 et 15500 ans BP âges calibrés, ont permis de mettre en lumière l'impact géochimique d'une multitude de fragments de ponces au sein des sédiments. De ce fait, les interprétations des signaux XRF ont été revues et une nouvelle interprétation a pu ainsi être proposée pour cette période, en accord avec les autres proxies développés dans le projet PASADO. Ainsi, contrairement à ce qui avait été proposé précédemment, il semblerait que cette période soit caractérisée par des vents d'est dominant et un climat relativement froid avec des étés doux. Ensuite, nous nous sommes intéressés à l'Holocène, vers 8400 ans BP âges calibrés ; l'étude à très haute résolution de six lames minces nous a permis de montrer que le plus fort taux de sédimentation enregistré dans notre séquence sédimentaire est due autant à la précipitation de calcite et de monohydrocalcite in situ qu'à l'apport hydrologique ou éolien. Par conséquent, cet épisode peut être aussi bien relié à des variations de température qu'à des variations de régime des vents, eux-mêmes en relation avec les régimes de précipitations. Enfin, nous avons montré que sur de longues séquences sédimentaires lacustres, l'étendue des variations des microfacies peut être très importante, que des microfacies similaires peuvent avoir des signaux géochimiques différents et inversement. Par conséquent, rares sont les proxies μ -XRF qui peuvent être utilisées pour notre séquence sédimentaire lacustre au complet, ce qui met en avant l'idée que l'utilisation d'une proxy μ -XRF développé pour un site d'étude ne peut pas être automatiquement appliquée à un autre.

Mots-clés : microsedimentologie, μ -XRF, lames minces, granulométrie, MEB, EDS, analyse d'image, Tardiglaciaire, Antarctic warm event, microponces, calcite, monohydrocalcite.

ABSTRACT

This thesis aims to understand how sedimentary properties are influenced by climatic and environmental changes over time. We analyzed the sedimentological and geochemical aspect in microscopic scale (μ -XRF, SEM-EDS, grain size characterization using laser diffraction and image analysis) from lacustrine sediments of a maar lake situated in the mid- to high-latitudes of the Southern Hemisphere in the Argentinean Patagonia, in the province of Santa Cruz. We were interested in several research topics: (1) abrupt climate changes in Patagonia and Antarctica, area that are in close relation with our study site because of their proximity, (2) the relationship between the nature of sediment (composition and grain size) and the geochemical signal, (3) and XRF ratios as proxies of environmental and climate change.

Microsedimentological analyses during the Late Glacial (between 10 500 and 15 500 cal. BP) highlighted the geochemical impact of a multitude of pumice fragments (micropumices) in the sediments. Therefore, interpretations of XRF signals were reviewed and a new interpretation has been proposed for this period, in agreement with other proxies developed in the PASADO project. Then, contrary to what had been suggested earlier, it seems that this period is characterized by dominant easterly winds and a relatively cool climate with mild summers. High-resolution studies of six thin-sections during the beginning of the Holocene climate period, around 8400 years BP calibrated age, showed that the highest sedimentation rate recorded in our entire sedimentary sequence is due to autochthonous calcite and monohydrocalcite precipitation as well as detrital input (either wind or precipitation). Therefore, this episode cannot be assigned to precipitation variations anymore than it can be to temperature variation. Finally, comparing SEM-EDS analyses, grain size and μ -XRF along Last Glacial sediments, we have shown that many μ -XRF proxies cannot be used for an entire long lacustrine sedimentary sequence. This warns against their use from one site to another.

Keywords: microsedimentology, μ -XRF, thin-section, grain size, SEM, EDS, image analysis, Late Glacial, Antarctic warm events, micropumices, calcite, monohydrocalcite.

TABLE DES MATIÈRES

AVANT PROPOS	III
REMERCIEMENTS	IV
RÉSUMÉ	VI
ABSTRACT	VII
TABLE DES MATIÈRES	VIII
LISTE DES TABLEAUX	XI
LISTE DES FIGURES	XII
1 SYNTHÈSE.....	4
1.1 INTRODUCTION ET PROBLÉMATIQUE GÉNÉRALE.....	4
1.1.1 Intérêt de la paléoclimatologie.....	4
1.1.2 Intérêt de la Patagonie.....	5
1.1.3 Problématique générale : relations entre la Patagonie, l'Antarctique et le Groenland	5
1.1.4 Travaux préalables.....	9
1.1.5 Intérêt du projet PASADO.....	12
1.1.6 Intérêt de cette étude et articulation du manuscrit.....	13
1.2 PROBLÉMATIQUES SPÉCIFIQUES ET OBJECTIFS DE L'ÉTUDE	14
1.2.1 Caractérisation microsedimentologique (μ -XRF, MEB, EDS, analyse d'image et granulométrie laser) des faciès de la dernière période glaciaire.....	14
1.2.2 Caractérisation microsedimentologique (μ -XRF, MEB, EDS et analyse d'image) de haute-résolution au cours du Tardiglaciaire (10500-15500 ka ca. BP).....	17
1.2.3 Caractérisation microsedimentologique (μ -XRF, MEB, EDS, analyse d'image et DRX) de très-haute-résolution au début de l'Holocène.....	18
1.3 SITE D'ÉTUDE.....	19
1.3.1 Localisation géographique.....	19
1.3.2 Histoire géologique.....	19
1.3.3 Climat et limnologie.....	22
1.4 MATÉRIELS ET MÉTHODES	24
1.4.1 Campagnes de terrain (automne 2008 et hiver 2011).....	24
1.4.2 Campagne de sous-échantillonnage à l'université de Brême, en Allemagne.....	25
1.4.3 Analyses géochimiques.....	26
1.4.4 Analyses granulométriques	29
1.5 RESULTATS	31

1.5.1	<i>Résultats propres à cette thèse</i>	31
1.5.2	<i>Résultats de l'équipe scientifique PASADO</i>	32
1.6	DISCUSSION	36
1.6.1	<i>Contribution de l'étude pour la limnogéologie</i>	36
1.6.2	<i>Limitations de l'étude</i>	42
1.6.3	<i>Perspectives pour des projets futurs</i>	44
1.6.4	<i>Travaux non publiés et perspectives de travail associées</i>	45
1.7	CONCLUSIONS	46
2	MICROSEDIMENTOLOGICAL CHARACTERIZATION USING IMAGE ANALYSIS AND μ-XRF AS INDICATORS OF SEDIMENTARY PROCESSES AND CLIMATE CHANGES DURING LATE GLACIAL AT LAGUNA POTROK AIKE, SANTA CRUZ, ARGENTINA	52
2.1	INTRODUCTION AND SCIENTIFIC CONTEXT	56
2.2	REGIONAL SETTING	58
2.3	MATERIALS AND METHODS	59
2.3.1	<i>Field studies and composite sedimentary sequence</i>	59
2.3.2	<i>Methods</i>	60
2.4	RESULTS	64
2.4.1	<i>General stratigraphy</i>	64
2.4.2	<i>Sedimentary facies</i>	64
2.4.3	<i>Grain size</i>	66
2.4.4	<i>Geochemistry</i>	67
2.4.5	<i>Phacotus lenticularis</i>	68
2.5	DISCUSSION	70
2.5.1	<i>Micropumices</i>	70
2.5.2	<i>XRF proxies</i>	70
2.5.3	<i>Palaeoclimatological reconstruction</i>	78
2.5.4	<i>Influence of micropumices on μ-XRF, TOC and WC</i>	81
2.6	CONCLUSIONS	82
3	UNDERSTANDING THE HOLOCENE HISTORY OF LAGUNA POTROK AIKE, ARGENTINA, FROM ULTRA-HIGH RESOLUTION MULTI-PROXY STUDY	84
3.1	INTRODUCTION	87
3.2	REGIONAL SETTINGS	91
3.3	MATERIAL AND METHODS	91
3.3.1	<i>General composition of sediment</i>	91
3.3.2	<i>Methods</i>	92
3.4	RESULTS	94

3.4.1	<i>General stratigraphy</i>	94
3.4.2	<i>XRD</i>	96
3.4.3	<i>μ-XRF</i>	97
3.4.5	<i>Grain size</i>	100
3.4.6	<i>Shoreline samples</i>	104
3.5	DISCUSSION	104
3.5.1	<i>Allochthonous and autochthonous signal</i>	104
3.5.2	<i>Carbonates and environmental interpretations</i>	107
3.5.3	<i>Implications for paleoenvironmental reconstruction using lacustrine sediments</i>	109
3.6	CONCLUSION.....	109
4	MICROSEDIMENTOLOGICAL INVESTIGATIONS IN LACUSTRINE SEDIMENTS FROM A MAAR LAKE: IMPLICATIONS FOR PALEOENVIRONMENTAL RECONSTRUCTIONS	112
4.1	INTRODUCTION	115
4.2	MATERIALS AND METHODS	118
4.2.1	<i>Thin section and image analysis</i>	118
4.2.2	<i>μ-XRF</i>	121
4.3	RESULTS	122
4.3.1	<i>PASADO sedimentary sequence</i>	122
4.3.2	<i>μ-XRF and grain size</i>	122
4.4	DISCUSSION: LINK BETWEEN GRAIN-SIZE AND μ -XRF	134
4.4.1	<i>Silica</i>	134
4.4.2	<i>Titanium</i>	135
4.4.3	<i>Calcium</i>	135
4.4.4	<i>Potassium</i>	136
4.4.5	<i>Iron and titanium</i>	136
4.4.6	<i>Iron and manganese</i>	137
4.5	IDENTIFICATION OF REDEPOSITED SEDIMENTS	141
4.6	DISCUSSION: GLACIAL SEDIMENTARY MICROFACIES	142
4.7	CONCLUSIONS	142
5	REFERENCES	170
6	ANNEXES.....	188

LISTE DES TABLEAUX

Table 1.1 : Récapitulatif des principaux résultats et interprétations de la thèse.....	35
Table 2.1: Grain size results, with or without micropumices, extract from the image analysis software. n=number of particles, P%=total percentage of area of black pixels (representing all particles detected) per image. Particle size (μm): each particle size range and its weight (μg) associated per image. Micropumices (%): percentage of micropumices among all particles detected.	62
Table 3.1: EDS results performed on each morphotype detected. Morphotypes (A and B) and localization (1, 2, 3, and 4) of EDS analyses are available in Figure 3.7	101
Table 3.2: Spreadsheet retrieved after binary images treatment conserving or removing Si-rich mineral, detected by EDS analysis for ROIs p, l, b, a. Binary images are available in Figure 3.5B. n1 and n2 represent number of particles detected with and without Si-rich mineral respectively. P1 and P2 represent area of particles detected with and without Si-rich mineral respectively.....	103
Table 4.1: Grain size results of ROIs retrieved by image analysis, with numbers of particles detected (n), 1- percentages of black pixels on image pixels (1-P%), and total percentages of silts (%silt) and sand (%sand). Depths of each ROI are available in Figure 4.3. ROIs are observable in Figure 4.4.	132
Table 4.2: EDS results for ROI <i>m</i> , <i>q</i> , <i>as</i> , <i>aat</i> and those of vivianite sample in Nuttin et al., 2012 in weight and atomic percentages. Results of O, Al, Si, P, and Fe for ROI <i>m</i> , <i>as</i> , and vivianite are written in bold italic to enlighten the similarity between these values.	140

LISTE DES FIGURES

- Figure 1.1 : Enregistrements isotopiques des carottes de glace en Antarctique montrant la synchronicité des variations millénaires au cours de la dernière période glaciaire, tandis que des variations rapides sont rencontrées au Groenland. a, $\delta^{18}\text{O}$ au site EDML (violet, 0,5 m de résolution, gris, moyenné sur 15 m) au cours des derniers 150 ka. L'enregistrement montre des caractéristiques similaires à celles des enregistrements isotopiques d'EDC (bleu) et de Dôme F (rose) les enregistrements isotopiques, mais avec une structure plus fine au cours de MIS3 et MIS4. Les températures de surface en haut sont des estimations dérivées du gradient spatial $\delta^{18}\text{O}$ /température. b, $\delta^{18}\text{O}$ des carottes de glace NGRIP (gris). c, Poussières des carottes de glace de l'EDML (rouge) et EDC (rose) avec une résolution de 1000 ans ; ces enregistrements de poussières ont été utilisés pour synchroniser les carottes.6
- Figure 1.2 : « the dust machine », littéralement « la machine à poussières », selon Sugden et al. (2009).9
- Figure 1.3 : Proxies climatiques des sédiments de la Laguna Potrok Aike : taxon de pollen de forêt andéenne (AFT) en tant que mesure de la variabilité des vents d'ouest, le carbone inorganique total (TIC) utilisé comme indicateur du rapport évaporation/apports d'eaux, et la teneur en Titanium (Ti, données en cps) représentant les apports sédimentaires minérogéniques principalement générés par le ruissellement de surface. Les datations radiocarbone sont indiquées en abscisses. Les données sont issues Haberzettl et al. (2005, 2007, 2008), Mayr et al. (2007) et Wille et al. (2007) (PAGES news, Vol. 15 N°2, 2007). . 11
- Figure 1.4 : Photographie du profil composite de site 5022-2. Les sédiments des 106,08 mètres sont présentés en sections de 3 m (étiquetés sur le côté gauche). Les nombres en haut de chaque section représentent la profondeur composite. Les intervalles en blanc représentent les lacunes liées à la perte de sédiments à la base des carottes en raison de problèmes de forage ou due aux « core catchers ». Ohlendorf et al., 2011 16
- Figure 1.5 : localisation géographique de la Laguna Potrok Aike. a : vue spatiale centrée sur l'Antarctique. b : image satellite du sud de la Patagonie, de la Laguna Potrok Aike et autres lacs..... 19
- Figure 1.6 : a. vue du ciel de la Laguna Potrok Aike (modifié de Google Earth (©2011 Europa technologies, ©Inav/Geosistemas SRL, Data SIO, NOAA, U.S. Navy, NGA, GEBCO, ©

2011 Google). b. reproduction de cartographie 3D de la Laguna Potrok Aike montrant les rivières et canyons permettant des apports d'eau épisodiques et la zone inondable potentielle. Image modifié de Corbella et al., 2011, 3rd international PASADO workshop.	20
Figure 1.7 : Unité géologique du sud de la Patagonie (Ross et al., 2011)	21
Figure 1.8 : a, fréquence des directions de vents/par heure. b, somme des précipitations (en mm) par direction de vents. c, rapport entre les sommes de précipitations et la fréquence des directions de vents (modifié depuis Mayr et al., 2007).	23
Figure 1.9 : données de température de l'eau (thermo-isoplèthes), enregistrées en haute résolution toutes les 6h avec 7 thermisteurs attachés à un mouillage dans la partie la plus profonde du lac (rapport PASADO pour la commission DEPS, Zolitschka et al., 2006).	23
Figure 1.10 : Processus de traitement et de transformation des images MEB en image binaire, pour la quantification numérique des particules du sédiment. Modifié à partir de Francus (2004).	30
Figure 2.1: Location of Laguna Potrok Aike in southern Patagonia (blue circle on inset map of South America). Aerial photograph of the immediate catchment area of Laguna Potrok Aike (kindly provided by Hugo Corbella, Buenos Aires) and bathymetric map of the lake with indicated coring sites. Red dots indicate the positions of piston cores; orange dots mark the position of gravity cores. Lateral distance between coring positions of one site is between 8 and 24 m. (Ohlendorf et al., 2011)	59
Figure 2.2: age model (A) for the last 16.3 ka cal. BP and (B) between 10.5 and 15.2 ka cal. BP, both developed by Kliem et al, 2012 (Modified from Jouve et al., 2012).	65
Figure 2.3: A: Sediment core photographs (source ICDP's Internal Data base), with the position of view 1 and 2 (SEM-EDS mapping image from Figures 2.5A and 2.5B respectively), and the position of IA1 and IA2 (SEM-BSE-images from Figures. 2.6A and 2.7A). B: μ -XRF results. Inc/coh ratio is related to TOC and WC. C: WC(%) and TOC(%). D: Occurrence of micropumices using (D1) SEM manual counting of micropumices performed on 404 BSE images; and (D2) image analysis (IA) grain-size measurements realized on 104 BSE images. E: Occurrence of <i>Phacotus lenticularis</i> according to 3 classes: absence (0), the scarcity (1) and the abundance (2). Units are arbitrary and are based on geochemistry and microfacies data. Age scale on the right was constructed from the age model (version 3) established by Kliem et al. (2012) (Figure 2.2). Light grey lines R1 and R2 represent the 4 and 2 cm thick	

beds of reworked sediments. Medium grey lines a, b and c: subunits in unit II. Dark grey line P: subunit in unit I representing the micropumices-rich interval. ACR and YD represent the Antarctic Cold Reversal and the Younger Dryas chronozones respectively.....	67
Figure 2.4: Comparison of SEM images from Evans and Bradbury (2004) and a SEM-BSE-image for micropumices characterization. A: Mosaic of backscattered scanning electron micrograph of nondeformed nonwelded tuff from the Horton Creek site. Large feldspar phenocrysts (F), vesiculated pumice lapilli (P), and quartz grains (Q) lie in a matrix of irregularly shaped glass shards and ash. Intragranular fractures in the quartz may be the result of rapid cooling from the caldera. Images acquired with 10 KV accelerating voltage (Evans and Bradbury, 2004).; B: Backscattered scanning electron image showing vesiculated micropumices (P) and irregular glass shards (G) at Potrok Aike.....	69
Figure 2.5: A: SEM-EDS maps for 5 elements from view 1 in Figure 2.3A. Red colour outlines the presence of each selected elements chosen on top of the BSE image. Red circles shapes “outline” <i>Phacotus lenticularis</i> on the Ca-map. B: SEM images (view 2 Figure 2.3A) with micropumices coloured in red manually.	73
Figure 2.6: A: SEM-BSE-image (1024*768 pixels, pixel size=1 µm) from IA1 (see Figure 2.3A) analysed conserving micropumices (B) and removing micropumices (C). Black pixels representing micropumices were removed from the black and white image using software tools. D: the logarithmic scale grain size plot of images with and without micropumices....	76
Figure 2.7: A: SEM-BSE image (1024*768 pixels, pixel size=1 µm) from IA2 (see Figure 2.3A) analysed conserving micropumices (B) and removing micropumices (C). Black pixels representing micropumices were removed from the black and white image using software tools. D: the logarithmic scale grain size plot of images with and without micropumices....	77
Figure 2.8: Grain size including (A) or removing (B) micropumices.....	79
Figure 2.9: A: scatter plots for Ca/kcps versus Mn/kcps and Ti/kcps versus Fe/kcps. B: scatter plots for Ti and Si for each unit (I, II, III) characterized in Figure 2.3. Average 10mm: points plotted represent mean values for each element every 10mm.	80
Figure 3.1: Location of Laguna Potrok Aike in southern Patagonia (blue circle on inset map of South America). Aerial photograph of the immediate catchment area of Laguna Potrok Aike (kindly provided by Hugo Corbella, Buenos Aires) and bathymetric map of the lake with	

indicated coring site 5022-2. Red dots indicate the positions of piston cores (modified from Ohlendorf et al., 2011).	88
Figure 3.2: Mineralogical and geochemical composition of LPA. A1: percentages of calcite and monohydrocalcite estimated by XRD (from Nuttin et al., 2012); B1: Ca/Si ratio measured by μ -XRF (from Hahn et al., submitted); A1 and B1 are measurements for the entire composite sequence along a depth scale according to Kliem et al. (2012). A2: percentages of calcite and monohydrocalcite estimated by XRD for the Holocene (from Nuttin et al., 2012); B2: Calcium, Si and Ca/Si as measured by μ -XRF (from Hahn et al., submitted); C: Total Organic Carbon were achieved by GEOPOLAR group and belong to the PASADO Science Team (Fortin et al., 2012). A2, B2 and C are plotted for the last 9.2 ka. Age scale on the right was constructed from the age model version 3 established by Kliem et al. (2012) (Figure 3.3). Grey rectangular areas highlight presence of MHC during high TOC values. .	90
Figure 3.3: Age model for the last 16.3 ka cal. BP, corresponding to the first 19 meters composite depth, developed by Kliem et al. (2012). Note the increase in sedimentation rate between 9 and 8 ka cal. BP.....	92
Figure 3.4: High resolution analyses for interval of interest (9.86-9.52 m depth). A: μ -XRF analyses. (Ca/coh)/(Si/kcps) was simplified to Ca/Si. B: Images of thin-sections in cross-polarized light cropped and adjusted to core depth. C: grain-size measurements realized on 92 BSE images. D: semi-quantitative abundance of calcite (CaCO_3), MHC ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), quartz (SiO_2) and anorthite ((Ca,Na)(Si,Al) 4O_8) estimated by XRD analyses. Stars to the left of XRD plots indicate the position of the 17 XRD samples. Lower case letters (from a to q) indicate the location of each ROI (from a to q) used for image analysis. Units are represented by horizontal dark and light grey stripes. Age scale on the right was inferred from the age model established by Kliem et al. (2012) (Figure 3.3. Dotted grey vertical lines placed on all graphics represent average values for the entire interval studied.	95
Figure 3.5: A: region of interest (ROI) identified; B: BSE image of the ROI; C: Energy dispersive Spectroscopy map of the ROIs. In green are the Si-rich pixels, and red the Ca-rich pixels; D: corresponding binary images with all grains larger than 4 μm within the sedimentary matrix; E: same as D but removing Si-rich-minerals; F: grain-size histograms established using D and E images. The depth of each ROI is indicated in Figure 3.4 Vertical dotted grey lines delimit each particle range: fine silt, coarse silt and fine sand (according to the Krumbein	

and Sloss (1963) classification). Two different analyses were realized on the BSE image for ROI a,b,l and p, because they are representative of each unit. One conserving (solid line) and one removing (dotted line) Si-rich minerals detected by EDS analysis. Direct link between grain size and mineralogical content is represented by grey oblique lines on grain size plots: light lines = Ca, dark lines = Si. Only one grain-size plot is presented for ROI <i>a</i> because of the low Ca-rich minerals content. Ca percentages for each ROIs are also presented for ROIs a,b,l and p.....	100
Figure 3.6: EDS analysis of detrital particles smaller than 54 μm sampled from paleoshorelines. Map on the right show location of each sample. A: Only Ca-rich (red) and Si-rich (green) minerals are detected. Rare Ca-rich minerals detected are Ca-S-rich minerals. B: Only Si-rich (red) and O-rich (green) minerals are detected.	105
Figure 3.7: A: SEM images of major calcite grains found in unit I. 1 and 2 represent localization of EDS analyses performed on these grains (see results in Table 3.1). B: SEM images of major calcite and MHC grains detectable in unit II, III, and IV. 3 and 4 represent localization of EDS analyses performed on these grains (see results in Table 3.1).....	107
Figure 4.1: Location of Laguna Potrok Aike in southern Patagonia (blue circle on inset map of South America). Aerial photograph of the immediate catchment area of Laguna Potrok Aike (kindly provided by Hugo Corbella, Buenos Aires) and bathymetric map of the lake with the location of coring site 5022-2. Red dots indicate the positions of piston cores (modified from Ohlendorf et al., 2011).	117
Figure 4.2: a: thin section C10 (Figure 4.4) with positions of ROIs <i>ap</i> , <i>aq</i> , <i>ar</i> (Figure 4.3). b: BSE images of ROIs <i>ap</i> , <i>aq</i> , <i>ar</i> (from left to right). c: Binary BSE images obtained with the image analysis routine described in annex 6-7. d: grain size results with numbers of detected particles (<i>n</i>) larger than 3 μm , percentages of black pixels on images (<i>P</i> %), and total percentages of silts (%silt) and sand (%sand). Vertical dotted lines represent delimitations between clay, silt and sand, according to the Krumbein and Sloss (1963) classification e: sedimentological characterization according to the Krumbein and Sloss (1963) classification. Solid black lines separate positions and results of ROIs <i>ap</i> , <i>aq</i> , <i>ar</i> . ROI <i>ar</i> also show (in red) laser diffraction results for an similarly looking microfacies (i.e. ROI <i>av</i>).	120

Figure 4.3: from left to right: meters composite depth of thin sections (m cd); Cross-polarized light images of thin sections; μ -XRF elements and ratios; Region of interest with their depth. Horizontal dotted lines delimit the sedimentary interval representative of each ROI. Each ROI is placed exactly at its corresponding depth. Thin section C3 show a very thin tephra of an unknown origin.....	126
Figure 4.4: Each ROI is a unique BSE image of 1024*768 μm size. See positions of ROIs in Figure 4.3. Scale (in μm) on the left side highlights the general grain size distribution within each BSE image.	131
Figure 4.5: a: From left to right: meters composite depth of thin section C18. Cross-polarized light image of thin section C18. μ -XRF elements and ratios. Horizontal dotted lines delimit Fe- and Mn-rich sediments from regular facies. Vertical red line defines the exact way taken by the x-rays. Small black square indicate location of the ROI where SEM-EDS analysis were conducted. b: SEM-EDS analysis showing distribution of Fe and Mn (in red) on the original (b1) and cleared up (b2) BSE image. b3 represents only pixels with relative high Fe and Mn content. Oblic black, and white dotted lines, delimit sediments rich (bottom left) and poor (top right) in Fe and Mn.....	138
Figure 4.6: EDS analyses on ROI <i>m</i> , <i>q</i> , <i>as</i> and <i>aat</i> , plotted with EDS results on vivianite described in Nuttin et al. (2012). Note that ROI <i>m</i> and <i>as</i> (in red) show values close to vivianite, contrary to ROI <i>q</i> and <i>aat</i> , and especially for Al, Si, P and Fe.....	139

**Caractérisation microsédimentologique des sédiments
lacustres de la Laguna Potrok Aike, dans la province de
Santa Cruz en Patagonie argentine : implications
paléoenvironnementales et paléoclimatiques**

1ère partie

Synthèse

1 SYNTHÈSE

1.1 Introduction et problématique générale

1.1.1 Intérêt de la paléoclimatologie

Depuis maintenant une vingtaine d'années, les variations du climat actuel font l'objet de multitudes de recherches scientifiques et représentent un enjeu mondial. Preuve de l'importance de cet enjeu, les Nations Unies ont mis en place le Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat (GIEC) qui a pour but d'informer les États et les citoyens des changements climatiques et environnementaux globaux présents et futurs. Les paramètres en liens avec les variations climatiques (1) au niveau continental tels que la température et la pression atmosphérique, les précipitations, l'intensité des vents, etc., et (2) au niveau océanique tels que la pression de CO₂, le pH, carbone et oxygène dissous, salinité, phytoplancton, etc. sont étudiés en continu depuis plus de 50 ans. Ces données permettent l'élaboration de modèles de circulations atmosphériques et océaniques globaux et d'en simuler les variations futures. Cependant, la compréhension des systèmes environnementaux est encore partielle car l'enregistrement de ses paramètres est manifestement trop court. Par conséquent, nous devons avoir une vision à plus long terme des changements du climat au cours du temps, si nous voulons comprendre comment les systèmes environnementaux vont réagir dans un contexte de changement climatique. Pour cela, nous n'avons d'autres choix que de faire appel aux archives naturelles, tels que sont les enregistrements sédimentaires lacustres. En effet, les processus climatiques et environnementaux ont une incidence sur la mise en place des particules qui sédimentent au fond des lacs. En analysant les caractéristiques morphologiques, chimiques et physiques des sédiments qui se sont déposés au cours du temps, on peut ainsi reconstruire l'évolution générale du climat passé sur un site d'étude. En comparant ensuite ces reconstructions avec celles issues d'autres archives, et sur d'autres sites d'études, nous pouvons alors estimer l'évolution globale du climat passé.

1.1.2 Intérêt de la Patagonie

Les terres australes ne représentent que 2 % de la superficie de l'Hémisphère Sud. Les enregistrements continentaux du climat y sont donc rares. Ainsi, l'enregistrement sédimentaire de la Laguna Potrok Aike en Patagonie argentine est d'une importance géologique globale parce qu'il peut fournir un enregistrement continu des changements climatiques et environnementaux continentaux de moyennes à hautes latitudes dans l'Hémisphère Sud, et ce, sur plusieurs dizaines de milliers d'années.

La steppe de la Patagonie septentrionale est extrêmement sensible aux changements de précipitations et de vents (Endlicher, 1993) ce qui a des répercussions importantes sur le développement économique et sur l'agriculture locale. En effet, concernant l'économie régionale, il est important de comprendre comment les précipitations vont évoluer. Notre connaissance de la situation climatique en Patagonie est fondée sur l'observation directe et l'élaboration de modèles climatiques régionaux. Ces derniers permettent de fournir les conclusions suivantes : (1) avec l'augmentation des températures globales, la ceinture des vents d'ouest en Hémisphère Sud serait redirigée vers le sud, entraînant un accroissement de la fréquence et de l'intensité des vents d'ouest à la Laguna Potrok Aike (Hudson and Hewitson, 2001); et (2) de telles conditions entraînent un blocage de l'apport des précipitations venant de l'est (Mayr et al., 2007). De manière générale, des conditions plus sèches sont vraisemblablement attendues pour le futur.

1.1.3 Problématique générale : relations entre la Patagonie, l'Antarctique et le Groenland

Les carottes de glaces de Vostok et d'EPICA Dôme C ont fourni plusieurs proxies paléoclimatiques tels que les variations isotopiques de l'hydrogène (δD) et de l'oxygène ($\delta^{18}O$), en lien avec les variations de température et de volume des glaces (Jouzel et al., 1987), ou encore le $nss-Ca^{2+}$, proxy des variations de quantité de poussières atmosphériques déposées (Röthlisberger et al., 2002) (un exemple de leur application en Figure 1.1). Il a été démontré que la majeure partie de ces poussières sont issues de Patagonie (Basile et al., 1997) et plus particulièrement de la région comprise entre 38° S et 54° S. Sugden et al. (2009) ont travaillé sur des échantillons glaciaires de plaines d'épandage en Patagonie. Ils démontrent que les niveaux de poussières mesurés dans les carottes de glace d'EPICA Dôme C en Antarctique (Röthlisberger et

al., 2002) sont originaires de la région de Patagonie comprise entre 52° 48' S et 53,36° S, une région proche du lac Potrok Aike situé lui à 51° 59' S. Leurs travaux tendent à montrer que les pics de poussières observés en Antarctique coïncident avec les périodes où les glaciers sont à leur maximum en Patagonie, périodes où les rivières de fonte glaciaire déposent des sédiments dans des plaines d'épandage, qui sèchent et qui sont emportés par les vents d'ouest intenses jusqu'en Antarctique. À l'inverse, lors de la fonte des glaciers, les sédiments sont piégés au fond des lacs, et sont préservés de la déflation éolienne (Figure 1.2).

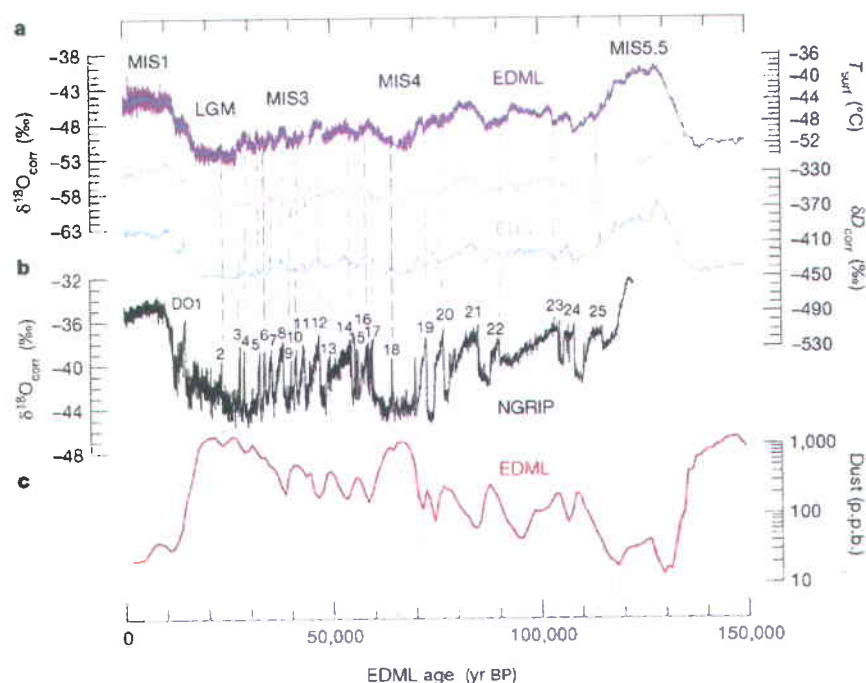


Figure 1.1 : Enregistrements isotopiques des carottes de glace en Antarctique montrant la synchronicité des variations millénaires au cours de la dernière période glaciaire, tandis que des variations rapides sont rencontrées au Groenland. a, $\delta^{18}O$ au site EDML (violet, 0,5 m de résolution, gris, moyenné sur 15 m) au cours des derniers 150 ka. L'enregistrement montre des caractéristiques similaires à celles des enregistrements isotopiques d'EDC (bleu) et de Dôme F (rose) les enregistrements isotopiques, mais avec une structure plus fine au cours de MIS3 et MIS4. Les températures de surface en haut sont des estimations dérivées du gradient spatial $\delta^{18}O$ /température. b, $\delta^{18}O$ des carottes de glace NGRIP (gris). c, Poussières des carottes de glace de l'EDML (rouge) et EDC (rose) avec une résolution de 1000 ans ; ces enregistrements de poussières ont été utilisés pour synchroniser les carottes.

Durant les périodes glaciaires, le plateau continental était plus étendu à cause d'un faible niveau marin exposant ainsi une plus grande surface pour le transport éolien. Cependant, il a été démontré (Basile et al., 1997) que la période de plus forte augmentation du niveau de la mer, il y a environ 14 ka cal. BP (Guilderson et al., 2000), coïncide avec une période sans variation d'apports de poussières sur le site du Dôme C. Cela pourrait signifier (1) que le plateau

continental n'était pas une source majeure de poussières pour l'Antarctique ou que (2) le vecteur principal de ces poussières vers l'Antarctique, c'est-à-dire les vents d'ouest dans la partie méridionale de l'Amérique du Sud (Basile et al., 1997), étaient substantiellement réduits au cours du Tardiglaciaire. Par la suite, il a été prouvé que les poussières originaires d'Australie étaient également une source importante pour la partie orientale du continent Antarctique au cours des périodes interglaciaires. Pendant les périodes glaciaires, l'Amérique du Sud resterait donc la principale source de poussière en Antarctique oriental (Revel-Rolland et al., 2006).

Par conséquent, les sédiments de la Laguna Potrok Aike sont susceptibles d'avoir enregistré les variations environnementales et climatiques **dans la zone même** à l'origine des poussières observées en Antarctique, et dont **la modulation** est comparable à celle des proxies¹ paléoclimatiques mesurés dans les carottes de glace en Antarctique et au Groenland. Plus spécifiquement, des analyses géochimiques des sédiments de ce lac permettraient de connaître les variations du niveau lacustre. En effet, les variations de titane au sein des sédiments sont en lien avec l'apport hydrologique, puisque les minéraux qui contiennent du titane ne sont pas sensibles à la dissolution chimique (Demory et al., 2005). Encore, les variations du fer et du manganèse témoignent des variations de conditions d'oxygénation à l'interface eau/sédiment (Cohen, 2003) ; ce qui permet de proposer des interprétations sur les variations d'intensité de vents et sur le bilan évaporation/précipitation. Des analyses de granulométrie nous permettraient également d'obtenir des informations sur l'origine des particules qui sédimentent. En outre, la part des grains arrondis se situant entre les silts grossiers et les sables fins, c'est-à-dire entre 30 µm et 200 µm, représentent la fraction détritique principalement emportée et gardée en suspension par les vents (Tucker, 1991).

Les recherches actuelles en paléoclimatologie sont particulièrement investies dans la compréhension du rôle de l'Hémisphère Sud dans les variations rapides du climat. En effet, les causes et les effets des réchauffements et refroidissements rapides mesurés en **Antarctique**, tels que les Antarctic Warm Events et l'Antarctic Cold Reversal, ainsi que les refroidissements et réchauffements rapides mesurés au **Groenland**, tels que le Dryas récent, les événements d'Heinrich et de Dansgaard-Oeschger, sont encore mal connus. Il semble que cette

¹ Un proxy représente un enregistrement du climat ou de l'environnement au travers des processus physiques, chimiques et/ou biologique (Hughes et al., 2010).

compréhension passe par l'amélioration des reconstructions des paléocirculations atmosphériques dont notamment les variations d'intensité et de position des vents d'ouest en Amérique du Sud (Labeyrie et al., 2004). Pour comprendre en quoi la connaissance des paléocirculations atmosphériques est importante, il nous faut regarder les systèmes océaniques et continentaux dans leur ensemble. La zone de convergence intertropicale (ZCIT) est une zone de basse pression oscillant autour de l'équateur en fonction des saisons (Peterson et al., 2000). Les continents englacés au nord (Amérique du Nord et Europe-Asie) réagissent en phase avec le Groenland, y compris aux plus basses latitudes (modulation de la mousson et de la ZCIT) (Peterson et al., 2000). En revanche, les températures de surface des océans évoluent en phase avec l'Antarctique (Koutavas et al., 2002). Cette différence de phase dans les enregistrements continentaux et océaniques pourrait être due à l'effet de l'albédo. En effet, dans un environnement glaciaire, qui permet aux neiges hivernales d'être nettement plus étendues vers les basses latitudes de l'Hémisphère Nord, l'albédo pourrait provoquer une forte rétroaction positive limitée aux continents. La ZCIT montrerait ainsi une expansion Nord-Sud de beaucoup plus forte amplitude que ce que nous connaissons actuellement (Labeyrie et al., 2004). Elle faciliterait alors (1) les échanges latitudinaux de vapeur d'eau vers les pôles nord et sud, donc la croissance des calottes (Groenland et Antarctique), et (2) agirait comme vecteur de chaleur majoritairement orienté vers le sud à cause de la rareté des continents (Labeyrie et al., 2004). Ce phénomène expliquerait que chaque événement froid d'Heinrich, mesuré dans l'Hémisphère Nord, est précédé par un réchauffement au Sud, mesuré dans les carottes de glace Antarctique. Par conséquent, lors des événements d'Heinrich, les périodes d'accroissement et d'avancée des glaces continentales sur les océans, engendreraient les modifications de circulation thermohaline (Labeyrie et al., 2004).

En somme, cette zone d'étude constitue une région-clé pour tester les liens climatiques inter-hémisphériques, considérant que: (1) l'intensité de l'insolation estivale varie en opposition de phase avec les latitudes similaires dans l'Hémisphère Nord, (2), elle est située en Hémisphère Sud, qui est principalement océanique à la différence de l'Hémisphère Nord, et (3), ces régions de hautes latitudes de l'Hémisphère Sud sont à la fois loin des foyers de formation d'eau profonde nord-atlantique et des banquises. En outre, l'Amérique du Sud est la seule masse continentale continue dans l'Hémisphère Sud qui croise entièrement la ceinture des vents d'ouest, et qui est dans l'interface climatique critique entre les latitudes moyennes à élevées (Moreno et al., 2009).

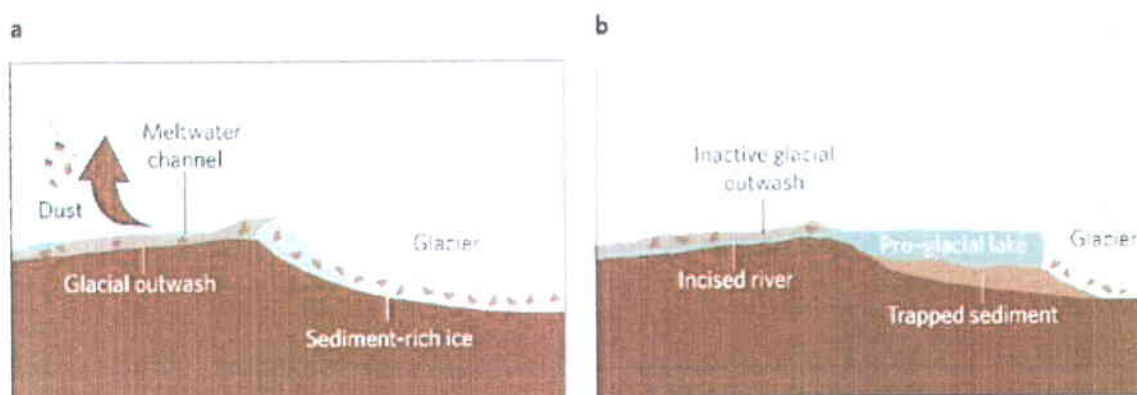


Figure 1.2 : « the dust machine », littéralement « la machine à poussières », selon Sugden et al. (2009).

1.1.4 Travaux préalables

Les scientifiques du projet SALSA (South Argentinean Lake Sediment Archives and modeling, 2001-2006) ont principalement travaillé sur deux carottes courtes de 100 et 900 cm, et une carotte longue de 1892 cm, prises sur les parties littorales et centrales de la Laguna Potrok Aike. Leurs études ont permis de mettre en évidence les variations hydrologiques et environnementales du bassin versant depuis 16000 ans BP, et proposer une tendance générale depuis le stade isotopique 3 (Haberzettl et al., 2005, 2007, 2008, 2009 ; Wagner et al., 2007 ; Wille et al., 2007 ; Mayr et al., 2007 ; Anselmetti et al., 2009 ; Fey et al., 2009). Ces études conjuguées ont alors révélé un haut niveau du lac à partir de 55 ka cal. BP, et ce jusqu'au Tardiglaciaire. La transition s'installe avec une diminution d'environ 25 mètres au-dessous du niveau de la dernière glaciation, vers 13200 ans cal. BP, période correspondant à la fin de l'Antarctic Cold Reversal (ACR). C'est une période de forte diminution de température mesurée en Antarctique lors de la transition Pléistocène-Holocène débutée il y a environ 14500 ans cal. BP. Une des clefs sur l'origine du refroidissement intervenu entre 12800 et 11500 ans cal. BP (Dryas Récent), mesuré dans les carottes de glace du Groenland, pourrait bien se trouver en Hémisphère Sud puisque l'ACR est intervenu 1800 ans avant le Dryas Récent (Blunier et al., 1998).

A la Laguna Potrok Aike, le pH diminue lorsque les quantités d'eau disponible sont plus importantes, comme observé au cours de l'été sec de 2002 (pH = 9,1) et l'été pluvieux de 2003 (pH = 8,7) (Haberzettl et al., 2005). L'augmentation du pH au cours des années sèches, résultant

de la concentration en ions H^+ , soutient la précipitation de la calcite autochthone (Kelts and Hsü, 1978 ; Dean and Fouch, 1983). En interprétant des concentrations faibles en carbone inorganique total (TIC, en lien avec les précipitations de calcite autochthones) au Tardiglaciaire (16-10 ka cal. BP) comme indicateur de faibles concentrations ioniques et de la productivité primaire (en relation avec la concentration en carbone organique total, TOC), le niveau du lac de la Laguna Potrok Aike aurait été élevé entre 16-13.2 ka cal. BP (Figure 1.3). Pourtant, les valeurs faibles en Ti (mesures XRF) semblent contredire l'idée selon laquelle le Tardiglaciaire aurait été humide dans cette région, puisque ses valeurs sont faibles et en relation avec l'apport hydrologique (Demory et al., 2005). Cependant, l'augmentation du TOC pendant cette période, aurait probablement dilué la fraction de sédiments minérogéniques (Haberzettl et al., 2007). Ces auteurs proposent aussi qu'une partie importante du matériel détritique n'aurait pas pu sédimenter dans le lac, car l'exutoire était trop proche de la zone d'entrée. Cette hypothèse est remise en cause par nos découvertes dans l'article dans le chapitre 2.

De 13.2-11.4 ka cal. BP le niveau du lac était plus bas. L'apparition de la *Phacotus lenticularis* (algue verte) entre 12,8 et 11,4 ka cal. BP suggère également que les températures des eaux de surface ont été plus chaudes au cours de ce bas niveau (Haberzettl et al., 2007 ; Schlegel et al., 2000b). L'apparition de *Phacotus lenticularis* est environ contemporaine du Dryas récent mesuré en Hémisphère Nord. Par la suite, le TIC montrerait de nouveau une augmentation du niveau du lac jusqu'à 8,65 ka cal. BP (Figure 1.3). Les interprétations issues de *Phacotus lenticularis*, et les interprétations sur les variations du niveau du lac sont également remises en question dans le chapitre 2.

Des analyses de diffraction X ont révélé l'existence de monohydrocalcite au sein des sédiments à partir de 8,65 ka cal. BP. Ce carbonate hydraté précipitent dans la colonne d'eau lorsque les concentrations en sels sont importantes (Rivadeneyra et al., 200, 2004), et témoigne donc de drastiques changements hydrologiques à la Laguna Potrok Aike. Le lac descend alors à son niveau le plus bas connu jusqu'ici, c'est-à-dire 30 m sous la surface actuelle, créant ainsi une terrasse détectée par mesures sismiques et dont la discontinuité a été datée au radiocarbone (Haberzettl et al., 2007). Une carotte de sédiments prélevée sur cette terrasse a montré que la sédimentation n'a pas été perturbée et a repris depuis 6,75 ka cal BP, témoignant ainsi d'une élévation du niveau du lac à cette période. Après 6,75 ka cal BP, les divers proxies révèlent que le niveau du lac varie en réponse à une alternance de périodes humides et sèches, mais n'a jamais

atteint un niveau aussi bas que 30 mètres au-dessous de l'actuel. La dernière période humide, attribuée au Petit Âge Glaciaire, semble avoir été la période la plus humide depuis le début de l'Holocène (Haberzettl et al., 2007).

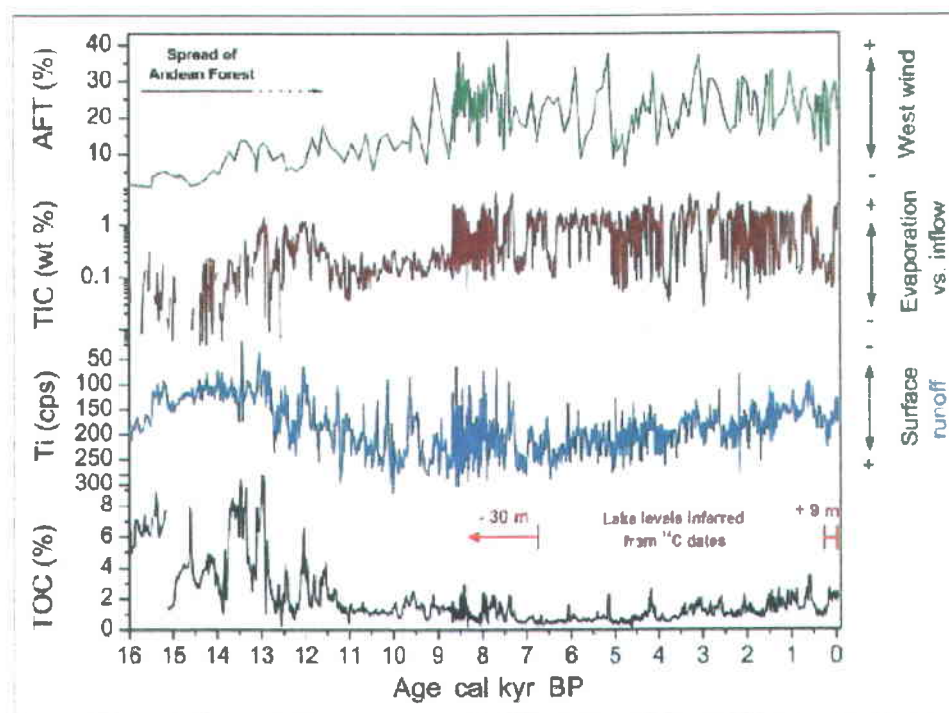


Figure 1.3 : Proxies climatiques des sédiments de la Laguna Potrok Aike : taxon de pollen de forêt andéenne (AFT) en tant que mesure de la variabilité des vents d'ouest, le carbone inorganique total (TIC) utilisé comme indicateur du rapport évaporation/apports d'eaux, et la teneur en Titane (Ti, données en cps) représentant les apports sédimentaires minéralogéniques principalement générés par le ruissellement de surface. Les datations radiocarbones sont indiquées en abscisses. Les données sont issues Haberzettl et al. (2005, 2007, 2008), Mayr et al. (2007) et Wille et al. (2007) (PAGES news, Vol. 15 N°2, 2007).

La variabilité hydrologique au cours de l'Holocène, est au moins partiellement imputable aux variations d'intensité des vents d'ouest en Hémisphère Sud (Mayr et al., 2007; Wille et al., 2007). Les changements d'intensité des vents d'ouest sont documentés par les taxons polliniques de la forêt andine au sein des sédiments de la Laguna Potrok Aike, qui se composent principalement de pollens de forêts de hêtres méridionaux (*Nothofagus*). Le pollen est transporté par les vents d'ouest depuis les forêts andines humides jusqu'à la région de steppe semi-aride autour de Laguna Potrok Aike (Wille et al., 2007). Les faibles concentrations de pollen d'arbres à la fin des périodes glaciaires sont probablement dues à l'absence de vastes forêts. Par conséquent, l'enregistrement pollinique de l'Holocène (depuis 11,6 ka cal. BP) reflète principalement les

changements dans l'intensité des vents d'ouest, une caractéristique conforme à l'interprétation des enregistrements polliniques plus à l'ouest (Mayr et al., 2007) (Figure 1.3). Les résultats de concentration en TIC élevés, de faibles valeurs en Ti et une contribution accrue de l'AFT pour les sédiments depuis 8,65 ka cal BP, implique que le régime climatique régional, avec des vents d'ouest qui persiste jusqu'à aujourd'hui, a commencé au début de l'Holocène.

1.1.5 Intérêt du projet PASADO

Les enregistrements paléoclimatiques de haute-résolution du stade isotopique 3 (60-25 ka) sont lacunaires en Amérique du Sud, que ce soit dans le secteur marin ou continental (Voelker, 2002). Les données paléoclimatiques continentales durant le stade isotopique 3 sont limitées au nord de 43° S (Voelker, 2002). Nous disposons de données palynologiques à 42° 10' S, 73° 36' W dans une tourbe de la Grande île de Chiloé au Chili (Heusser et al., 1999; Heusser et Heusser, 2006), et dans une tourbière à Fundo Nueva Braunau (40° 17' S, 73° 05' W) (Heusser et al., 2000), ainsi que des données dendrochronologiques faites sur des macrorestes d'arbres trouvés à Seno Reloncaví (40° 00' à 42° 30' S, 71° 30' à 74° 00' O) au sud de Lake District au Chili (Roig et al., 2001). Plus au sud, des informations climatologiques couvrant cet intervalle de temps proviennent de carottes de glace de l'Antarctique (Petit et al., 1990, 1999). Par conséquent, l'enregistrement de haute résolution des sédiments de Laguna Potrok Aike (51° 58' S, 70° 23' W) couvrant le stade isotopique 3 permettrait de combler cette lacune (Zolitschka et al., 2009a).

C'est pourquoi le projet interdisciplinaire appelé PASADO, qui signifie Potrok Aike Sediment Archive Drilling prOject, a été développé (Zolitschka et al., 2006). Il s'agit d'une initiative internationale développée dans le cadre de l'ICDP (International Continental Scientific Drilling Project). Au Canada un groupe de 10 chercheurs et de 4 collaborateurs sont présentement impliqués dans le projet. Le programme des Occasions spéciales de recherche du CRSNG ont soutenu les efforts que déploie le groupe. Le projet prévoyait initialement de récupérer la séquence sédimentaire complète de plusieurs centaines de mètres (~ 400 mètres) depuis le début de l'enregistrement après l'éruption phréatomagmatique, c'est-à-dire depuis environ 770 ka cal. BP (Zolitschka et al., 2006). Seulement, des difficultés techniques sur le terrain n'ont permis de récupérer qu'une partie de la séquence, et d'atteindre une profondeur maximale d'environ 100

mètres. Les objectifs initiaux du projet PASADO sont disponibles sur le site PASADO CANADA, à l'adresse suivante <http://can-pasado.ete.inrs.ca/fr/node/15>. Malgré l'impossibilité de remonter jusqu'au moment de la formation du lac, le stade isotopique 3 a pu être atteint, et les principaux objectifs maintenus:

- Reconstitution paléoenvironnementale quantitative à haute résolution.
- Chronologie à partir des tephres.
- Variabilité paléoséculaire du champ magnétique terrestre.
- Comparaison des séries de données entre celles de notre projet et celles issues des carottes de glace du projet EPICA en Antarctique, sur la magnitude, la transition, les périodicités et les cycles des périodes glaciaires/interglaciaires.
- Reconstitution de l'activité éolienne.
- Et établir des comparaisons entre nos données et des simulations climatiques issues de modèles de circulation générale et régionale de façon à établir des liens entre la variabilité climatique et les facteurs de forçage climatique.

1.1.6 Intérêt de cette étude et articulation du manuscrit

De manière générale, l'étude microsedimentologique et géochimique, en haute résolution, des sédiments de ce lac de maar (cf. 1.4 pour plus de détails) a pour but de caractériser la nature, l'aspect et la taille des particules qui composent le sédiment. Ceci permet de fournir des interprétations environnementales et climatiques fiables, et lors d'événements de changements abrupts du climat mesurés en Antarctique et au Groenland depuis la dernière période glaciaire. S'appuyant sur des instruments de mesures de technologie de pointe (Itrax core scanner, granulomètre laser, MEB, EDS, et DRX) (cf. 1.5 pour plus de détails), la caractérisation de la nature et de la structure des sédiments en haute résolution permet de comprendre les conditions originelles de dépôt. Tout d'abord, elle permet de savoir quelle fraction du sédiment est utilisable pour des reconstructions paléoclimatiques et paléoenvironnementales, car il est possible de déterminer si le matériel s'est déposé en condition « normale » (pélagique) ou « anormale » (remobilisé), c'est-à-dire événementielle. Puis, elle permet de dissocier l'apport autochtone de l'apport allochtone, ce qui a pour but d'éclaircir la part du sédiment utilisable pour une

caractérisation des variations in situ (variation des conditions d'alcalinité, de température et de niveau de l'eau) et ex situ (intensité des vents et précipitations). Enfin, elle permet de connaître quelle part du sédiment affecte le signal chimique (fraction biologique, détritique, néoformé, etc.).

Ce manuscrit s'articule en 3 parties : la première comprend une synthèse du doctorat. Nous y développerons le contexte scientifique de l'étude, ses objectifs propres, les principales composantes environnementales et climatiques qui régissent le site d'étude, la méthodologie employée, les résultats obtenus et les interprétations sédimentaires, paléoenvironnementales et paléoclimatiques. La deuxième partie présentera les 3 articles rédigés lors de ce doctorat (un publié ou deux prêts à être soumis). Le premier article propose une reconstruction paléoclimatique durant le Tardiglaciaire. Il est disponible en ligne et est sous presse dans la revue *Quaternary Science Reviews (QSR)*. Le deuxième article, qui sera soumis à *Journal of Sedimentary Research*, traite de la caractérisation à très haute résolution des sédiments à l'initiation de l'Holocène, et précise la nature du matériel sédimentaire durant la période qui a subi les plus fort taux de sédimentation enregistrés depuis 51 ka cal. BP. Le troisième article, qui sera soumis à *Journal of Paleolimnology*, s'intéresse aux divers proxies développés avec des résultats μ -XRF et discute les conditions d'utilisation de ceux-ci pour les reconstructions paléoenvironnementales et paléoclimatiques. Enfin, la troisième partie est composée de l'ensemble des références et annexes qui supportent cette étude.

1.2 Problématiques spécifiques et objectifs de l'étude

1.2.1 Caractérisation microsedimentologique (μ -XRF, MEB, EDS, analyse d'image et granulométrie laser) des faciès de la dernière période glaciaire.

Avant de développer les problématiques spécifiques, il est important de présenter les problématiques générales de l'étude, qui se définissent en trois points principaux :

1. Est-ce que les investigations microsedimentaires peuvent révéler des informations sur les régimes des vents d'ouest et sur les variations d'apports hydrologiques?
2. Si oui, est-il possible de développer des proxies géochimiques et/ou granulométriques sur leurs variations d'intensité au cours du temps?

3. Est-ce que les intervalles analysés par les autres scientifiques du projet PASADO sont pertinents pour les reconstructions paléoenvironnementales?

La séquence sédimentaire de 106,08 mètres de long récupérée dans le cadre du projet PASADO montre une multitude de faciès sédimentaires visibles à l'œil nu (Figure 1.4). Cette séquence offre donc la possibilité de fournir un éventail important de description de faciès et de microfaciès sédimentaires en milieu lacustre. Le but que nous nous sommes fixé est de connaître les conditions de sédimentation pouvant entraîner un même signal géochimique. Ce volet d'étude propose l'utilisation de la microsédimentologie en tant qu'outil nécessaire pour des interprétations sédimentologiques, paléoenvironnementales et paléoclimatiques fiables. Il faut noter que ce genre d'étude est rare car elle est longue et fastidieuse. Elle constitue cependant une information utile –voire indispensable– pour les autres membres du projet PASADO, car l'investigation précise de la nature du sédiment à un point donné permet de valider ou d'invalidier l'utilisation des autres indicateurs potentiels pour les reconstructions paléoenvironnementales et paléoclimatiques.

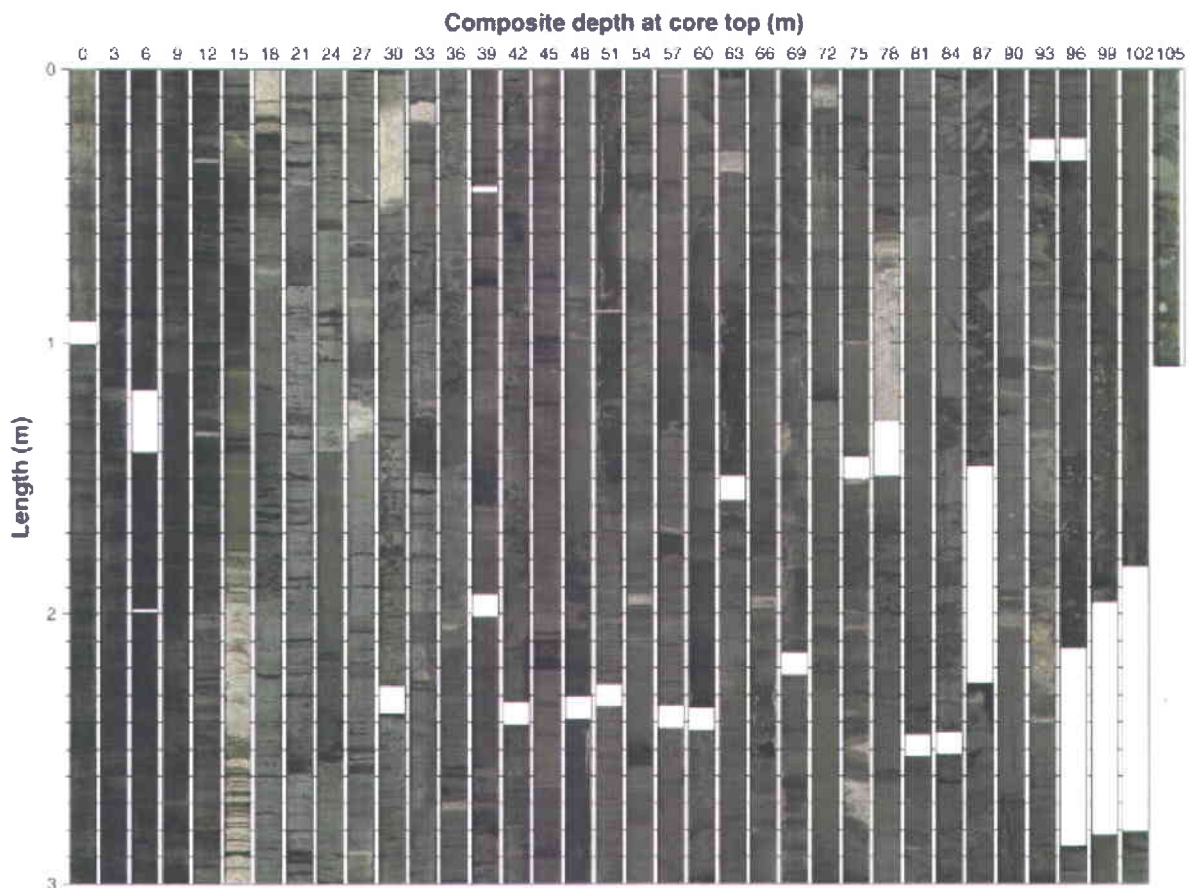


Figure 1.4 : Photographie du profil composite de site 5022-2. Les sédiments des 106,08 mètres sont présentés en sections de 3 m (étiquetés sur le côté gauche). Les nombres en haut de chaque section représentent la profondeur composite. Les intervalles en blanc représentent les lacunes liées à la perte de sédiments à la base des carottes en raison de problèmes de forage ou due aux « core catchers ». Ohlendorf et al., 2011

Pour ce faire, nous avons envisagé le cadre méthodologique suivant (cf. 1.4 pour plus de détails) :

1. **Géochimie :**

- a. μ -XRF en haute-résolution (100 μ m) de tous les faciès observés à l'œil nu.
- b. Spectroscopie électronique (EDS) sur l'ensemble des particules du sédiment.

2. **Microsédimentologie :** Description des microfaciès en utilisant la granulométrie par (1) analyse d'image MEB et (2) une technique au laser.

1.2.2 Caractérisation microsédimentologique (μ -XRF, MEB, EDS et analyse d'image) de haute-résolution au cours du Tardiglaciaire (10500-15500 ka ca. BP)

Le Tardiglaciaire est la période correspondant à la déglaciation qui a suivi le dernier maximum glaciaire. Elle représente le stade ultime du Pléistocène et précède l'Holocène. Elle comprend les changements abrupts du climat suivant : le Dryas récent et l'Antarctic cold reversal. Au début de ce doctorat, plusieurs aspects environnementaux restaient incompris pour cette période. Premièrement, sur un aspect biologique, comment *Phacotus lenticularis*, une algue verte étant uniquement thermodépendante et ne pouvant se développer qu'à des températures $>15,8^{\circ}\text{C}$ (Müller and Oti, 1981; Schlegel et al., 1998, 2000a), a pu exister pendant près de 2000 ans (Haberzettl et al., 2007; Jouve et al., 2012). En effet, cette dernière a été trouvée pour la première fois dans les sédiments entre 13 000 et 11000 ans approximativement par Haberzettl et al. (2007), puis vérifié par Jouve et al. (2012), et n'a jamais été trouvée ailleurs dans tout le reste de la séquence sédimentaire. Selon Haberzettl et al. (2007), la présence de *Phacotus lenticularis*, supportée par une approche géochimique multiproxy, indique une période chaude et sèche avec de forts vents d'ouest. Cependant, d'autres proxies développés dans le cadre du projet SALSA, tels que les concentrations en pollen (Wille et al., 2007) montre une période froide et humide avec des faibles vents d'ouest. Dès lors, existent-ils d'autres conditions environnementales qui pourraient expliquer le développement de *Phacotus lenticularis*? La microsédimentologie pourrait-elle nous aider à comprendre davantage ces conditions environnementales et climatiques exceptionnelles?

Pour cela, nous avons déterminé le cadre méthodologique suivant (cf. 1.4 pour plus de détails) :

1. Géochimie :

- a. Etude μ -XRF en haute-résolution (100 μm) des sédiments du Tardiglaciaire (selon le modèle d'âge développé par Kliem et al. en 2012), et étude statistique des éléments tels que Ca, Mn, Fe et Ti.
- b. Spectroscopie électronique (EDS) sur l'ensemble des particules du sédiment susceptibles d'avoir une incidence sur les proxies XRF (particules minérales et volcaniques, et *Phacotus lenticularis*).

2. Microsédimentologie :

- a. Description des microfaciès en utilisant la granulométrie par analyse d'image MEB.
- b. Étude statistique de l'évolution des tailles de particules.

1.2.3 Caractérisation microsédimentologique (μ -XRF, MEB, EDS, analyse d'image et DRX) de très-haute-résolution au début de l'Holocène

À l'initiation de l'Holocène, vers 8400 ans cal. BP, les résultats de datation ^{14}C des projets SALSA (Haberzettl et al., 2007) et PASADO (Kliem et al., 2012), montrent des taux de sédimentation très élevés (environ 8 mm.a^{-1}). Les taux de sédimentation pour les derniers 16000 ans cal. BP étant situés majoritairement entre 0 et 2 mm.a^{-1} , Haberzettl et al. (2007) proposent que ce fort taux de sédimentation soit dû à une diminution drastique du niveau du lac, entraînant ainsi un apport minérogénique allochtone plus important. Ces conclusions s'appuient notamment sur des résultats de diffraction aux rayons X (DRX) qui montrent des précipitations de monohydrocalcite, minéral connu pour précipiter à des concentrations élevées en sels (Rivadeneyra et al., 2000, 2004). Cependant, les connaissances de la nature du matériel particulaire restaient partielles puisqu'aucune étude sédimentologique précise en lame mince n'avait été réalisée jusque-là pour cette période. Dès lors, le cadre méthodologique suivant (cf. 1.4 pour plus de détails) a été élaboré:

1. Géochimie :

- a. μ -XRF ($100 \mu\text{m}$) des sédiments à l'initiation de l'Holocène.
- b. DRX en haute-résolution (2 cm) pour une caractérisation géochimique précise des faciès sédimentaires.
- c. EDS sur l'ensemble des particules du sédiment susceptibles d'avoir une incidence sur les proxies XRF.

2. Microsédimentologie : Description des microfaciès en utilisant la granulométrie par analyse d'image MEB.

1.3 Site d'étude

1.3.1 Localisation géographique

La Laguna Potrok Aike est un lac situé en Argentine, au sud-est de la Patagonie près de la frontière avec le Chili, à $51^{\circ} 59.0'$ de latitude Sud, et $70^{\circ} 21.0'$ de longitude Ouest. Il fait partie de la province Santa Cruz dont la capitale est Rio Gallegos. Il se trouve à environ 70 km au Nord du détroit de Magellan, 100 km à l'est de l'Océan Atlantique, et à 1500 km au Nord de l'Antarctique (Figure 1.5).

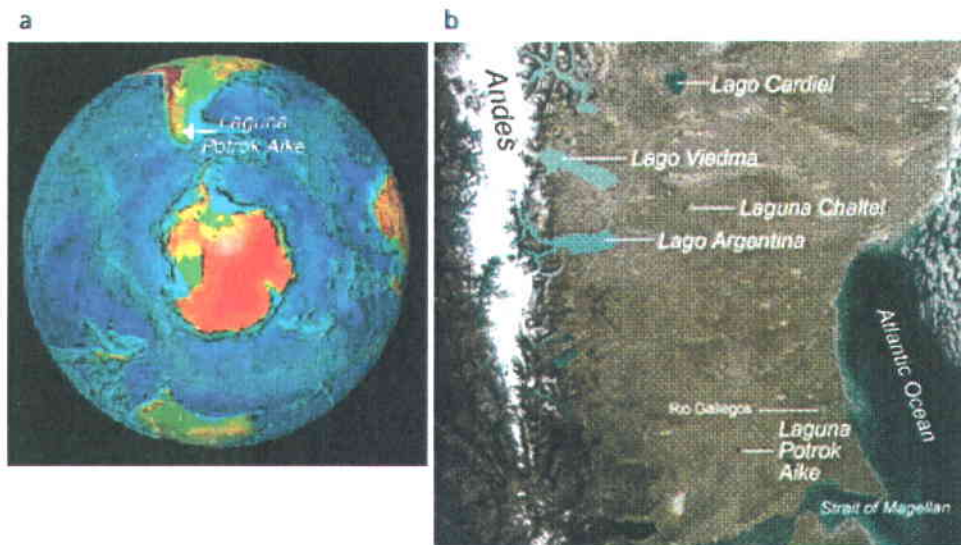


Figure 1.5 : localisation géographique de la Laguna Potrok Aike. a : vue spatiale centrée sur l'Antarctique. b : image satellite du sud de la Patagonie, de la Laguna Potrok Aike et autres lacs.

1.3.2 Histoire géologique

Ce lac s'est créé après une éruption phréatomagmatique, c'est-à-dire une éruption volcanique due à la rencontre entre un magma ascendant et une nappe phréatique. Le cratère résultant de cette éruption a accumulé des archives sédimentaires depuis environ 770 000 ans (Zolitschka et al., 2006). Le lac est quasi circulaire et a un diamètre maximum de 3470 m, et une superficie de $7,58 \text{ km}^2$. Le bassin versant est d'environ 200 km^2 , cependant, les apports d'eaux de surface ne sont qu'épisodiques et ne se produisent qu'à travers des ravines et des canyons

(Figure 1.6). La Laguna Potrok Aike se trouve dans la province géologique du champ volcanique Pali Aike (Pali Aike Volcanic Field, PAVF), dans la formation de Santa Cruz, au sein de l'unité du plateau des laves basaltiques (Figure 1.7). Au cours du Cénozoïque, l'évolution géodynamique de la partie la plus au sud de l'Amérique du sud, où s'est mis en place le champ volcanique Pali Aike (Pali Aike Volcanic Field, PAVF) et par extension la Laguna Potrok Aike, résulte de : (1) la convergence des plaques Nazca et Antarctique sous la plaque sud-américaine et (2) du mouvement de décrochement le long de la limite entre les plaques Scotia (ou plaque écossaise) et sud-américaine, créant notamment le système de failles de Magellan.

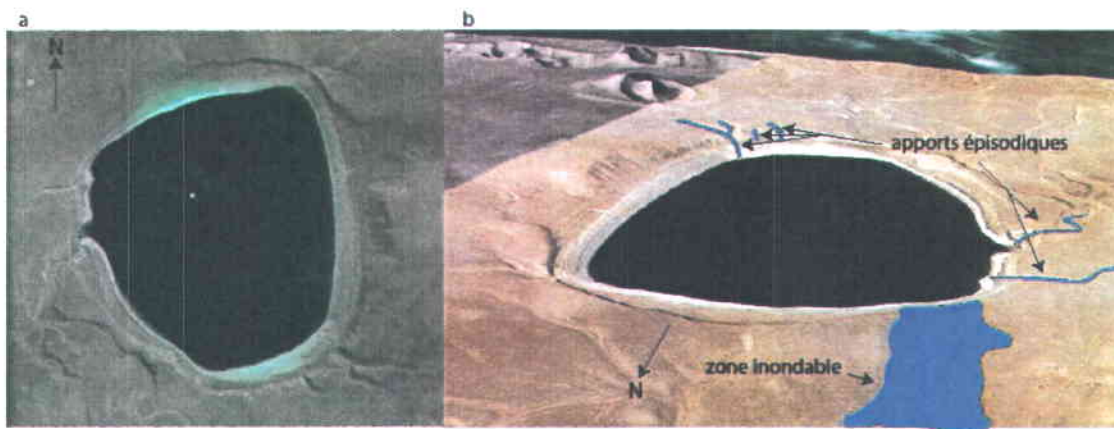


Figure 1.6 : a. vue du ciel de la Laguna Potrok Aike (modifié de Google Earth (©2011 Europa technologies, ©Inav/Geosistemas SRL, Data SIO, NOAA, U.S. Navy, NGA, GEBCO, © 2011 Google). b. reproduction de cartographie 3D de la Laguna Potrok Aike montrant les rivières et canyons permettant des apports d'eau épisodiques et la zone inondable potentielle. Image modifié de Corbella et al., 2011, 3rd international PASADO workshop.

Cette activité tectonique a entraîné la formation de plusieurs provinces volcaniques de type plateau de lave entre 34° S et 54° S. Le champ volcanique Pali Aike, d'âge Plio-Pleistocène (Corbella, 2002) s'est mis en place dans la partie la plus méridionale de la Patagonie (52° S de latitude) et représente la terminaison sud de ces basaltes de plateaux de Patagonie. L'origine de l'activité volcanique de PAVF serait due à la présence d'une fenêtre asthénosphérique dans la plaque en subduction (D'Orazio et al., 2000, 2001). L'activité volcanique de PAVF a débuté par une activité effusive avec la mise en place de coulées de lave qui peuvent atteindre jusqu'à 120 m d'épaisseur comme c'est le cas dans la partie nord-ouest du champ volcanique au niveau du canyon de la rivière Rio Gallegos. Cette séquence expose une morphologie typique de plateau de

lave : les parois abruptes des vallées principales permettent d'observer les rares restes de cônes de scories, les remparts volcaniques, les dykes et les filons-couches. Suite à cette première phase d'activité, près de 450 édifices volcaniques se sont mis en place tel que la Laguna Potrok Aike et l'activité de PAVF s'est terminée par la mise en place d'autres édifices volcaniques et coulées de lave associées. La Laguna Potrok Aike est un système volcanique monogénique de type maar-diatrème qui se trouve dans la partie sud-ouest de ce champ volcanique dans la formation de Santa Cruz.

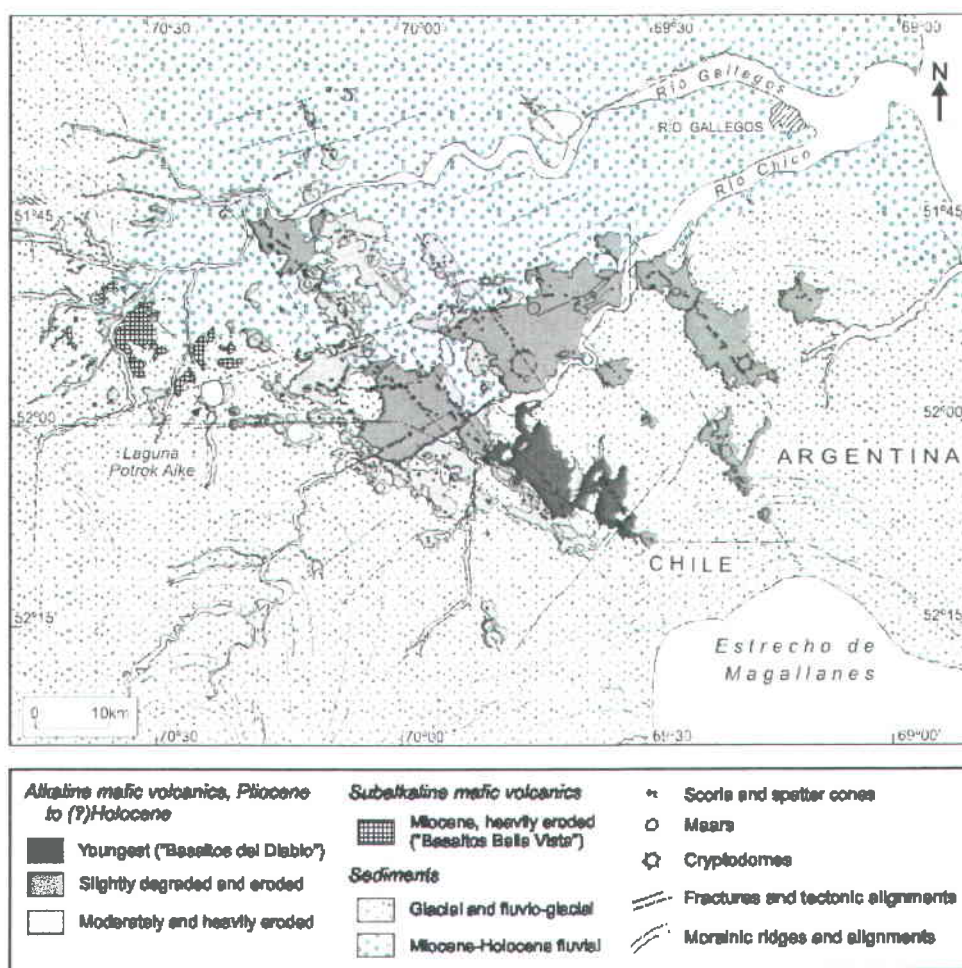


Figure 1.7 : Unité géologique du sud de la Patagonie (Ross et al., 2011)

1.3.3 Climat et limnologie

Le climat de cette région est dominé par des vents d'ouest pouvant atteindre des vitesses moyennes mensuelles de 9 m.s^{-1} au début de l'été (Endlicher, 1993). Des précipitations faibles (moins de 200 mm.a^{-1}) résultent du blocage des précipitations à l'ouest des Andes car, de par leur altitude, elles jouent le rôle de barrière pour la circulation atmosphérique. Plus les vents d'ouest sont présents, plus les précipitations, majoritairement en provenance de l'est, sont bloquées et plus le climat est sec (Schneider et al., 2003; Mayr et al., 2007) (Figure 1.8). Actuellement, l'action du vent mélange les eaux quasiment entièrement et toute l'année, empêchant leur stratification pendant la période estivale et hivernale et la formation d'une couverture de glace durant l'hiver (Endlicher, 1993) (Figure 1.9). Actuellement, le lac n'a pas d'exutoire (Figure 1.6), ce qui le rend très sensible aux changements du rapport précipitation/évaporation : les augmentations de niveau du lac correspondent aux conditions climatiques plus humides et les baisses du niveau du lac interviennent pendant les périodes sèches (Haberzettl et al., 2005 ; Ohlendorf et al., 2011). En été 2002, le niveau du lac était à 113 m au-dessus du niveau de la mer et la profondeur d'eau était d'environ 100 m. Le lac est bordé de plusieurs paléo-terrasses formées par l'action des vagues (Haberzettl et al., 2005) attestant de variations de niveaux d'eau depuis plusieurs milliers d'années (Anselmetti et al., 2009 ; Ohlendorf et al., 2011).

En ce qui concerne la composition ionique de l'eau, la Laguna Potrok Aike est dominée par le chlorure de sodium, suivie du magnésium, potassium, calcium et sulfate, et a un pH compris entre 8,7 et 9. Ceci est fondé sur de fortes conductivités électriques, entre 2970 et $3110 \mu\text{S.cm}^{-1}$ pour les années 2002 à 2005. C'est un lac subsalin, avec des salinités variant de 2,22 à 2,53 ppm. Les concentrations de nitrates sont pour la plupart au-dessous de la limite de détection. Le phosphore total est remarquablement élevé avec des concentrations dans les eaux de surface entre 1300 et 3600 mg.L^{-1} . En dépit de ces fortes valeurs, la productivité planctonique est faible, comme démontrée par une profondeur de Secchi de 6,9 m (liée à la turbidité de l'eau) (rapport PASADO pour la commission Drilling Environmental Protection and Safety, DEPS).

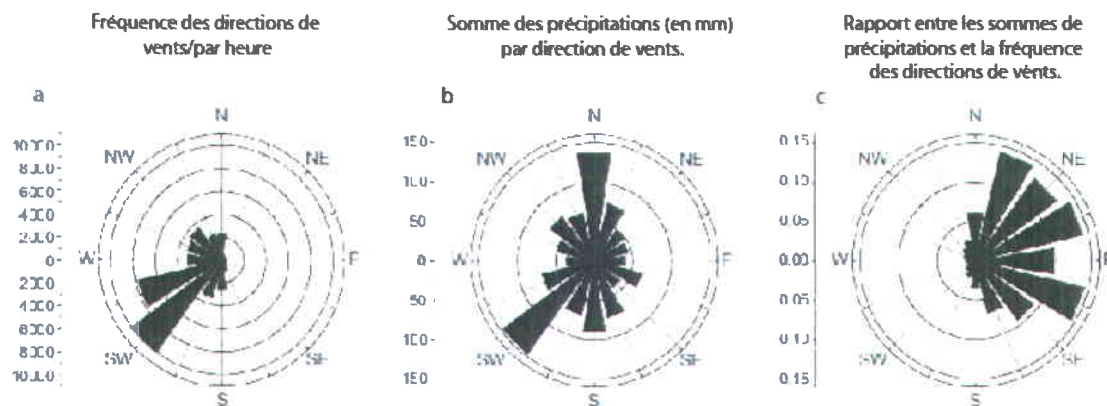


Figure 1.8 : a, fréquence des directions de vents/par heure. b, somme des précipitations (en mm) par direction de vents. c, rapport entre les sommes de précipitations et la fréquence des directions de vents (modifié depuis Mayr et al., 2007).

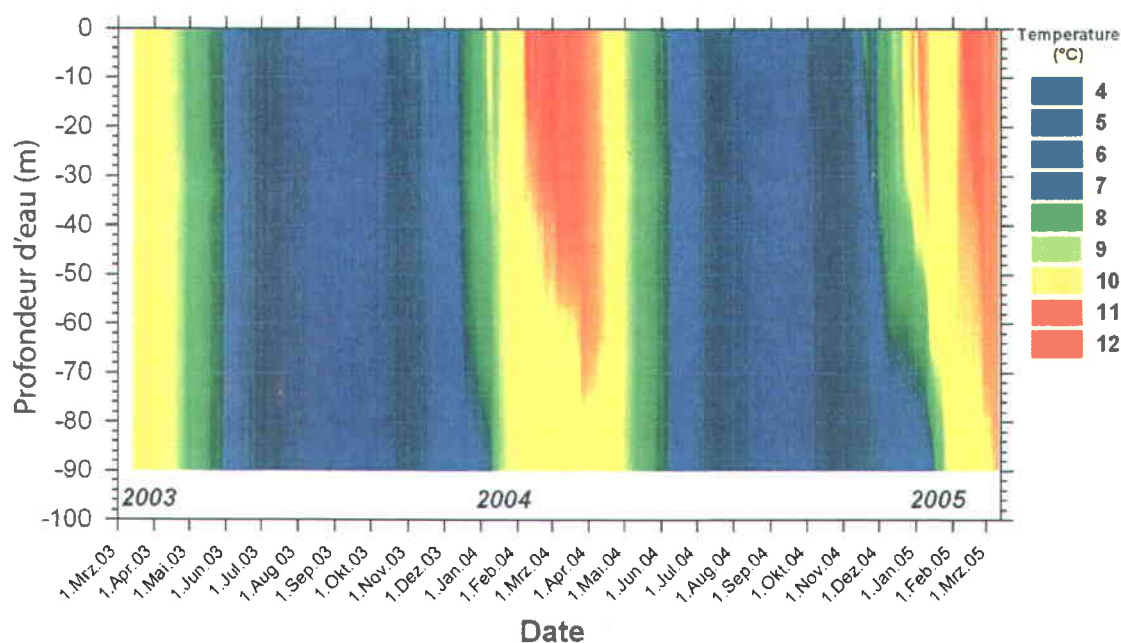


Figure 1.9 : données de température de l'eau (thermo-isoplèthes), enregistrées en haute résolution toutes les 6h avec 7 thermisteurs attachés à un mouillage dans la partie la plus profonde du lac (rapport PASADO pour la commission DEPS, Zolitschka et al., 2006).

1.4 Matériels et méthodes

1.4.1 Campagnes de terrain (automne 2008 et hiver 2011)

1.4.1.1 Campagnes de terrain d'automne 2008

Les opérations de forage dans le cadre du projet PASADO ont permis d'obtenir plus de 500 mètres de sédiments, mais a échoué de manière spectaculaire sur le plan des objectifs de forage tel que décrit dans la proposition ICDP. Des trois objectifs fixés préalablement, seule la partie centrale du lac a été forée. Sur les 1850 m de carottes initialement prévus, seulement 533 m ont été obtenus à partir de 7 trous, seulement deux d'entre eux atteignant une profondeur de plus de 100 m. Une des raisons est que la campagne de terrain a été marquée par de longues périodes de vents forts. Par exemple, le 12 novembre, il a été enregistré à la Laguna Potrok Aike des rafales de vent à 177 km.h^{-1} (rapport de mission PASADO).

Plusieurs paramètres ont été mesurés immédiatement après la récupération des carottes au laboratoire du campement, prévu à cet effet. Une section a été utilisée pour les premières analyses physiques et chimiques de base telles que le pH, Cl^- , Ca^{2+} , conductivité électrique, teneur en eau et densité sèche. La deuxième section du laboratoire de terrain a été conçue pour contenir le Geotek Multi Sensor Core Logger (MSCL) et un petit bureau pour traiter les données MSCL. Malheureusement, seules les analyses de susceptibilité magnétique ont pu être réalisées (Annexe 6-1). Elles ont permis par la suite d'effectuer des corrélations stratigraphiques entre le site 1 et le site 2.

1.4.1.2 Campagnes de terrain d'hiver 2011²

Le principal objectif de cette mission était de me permettre de voir et de me familiariser avec mon site d'étude, car je n'avais pas pu participer à la campagne de terrain d'octobre 2008 (cf. 1.4.1.1).

Cette mission de terrain a été réalisée avec André Poirier, agent de recherche au GEOTOP à l'UQAM (Montréal).

Le deuxième objectif était de récolter des échantillons :

² J'ai réalisé l'ensemble des analyses de laboratoire présentées dans cette section. Arnaud de Coninck, assistant de recherche de Pierre Francus, m'a souvent aidé pour les réévaluations des données μ -XRF et pour le bon fonctionnement du MEB-EDS.

1. Géologiques:

- a. Sédiments et/ou tephras dans le bassin versant du lac : paléoterrasses et sables de rivières et canyons entourant le lac.
- b. Échantillons d'eau le long de la colonne d'eau du lac pour l'analyse géochimique, pour analyse ultérieure au GEOTOP par André Poirier et Laurence Nuttin.

2. Biologiques :

- a. Diatomées dans le bassin profond du lac et proche du littoral pour le doctorat de Vicky Tremblay à INRS ETE à Québec, également dans le cadre du projet PASADO.
- b. Lichens épiphytes présents dans le bassin versant du lac, pour analyse ultérieure au GEOTOP par André Poirier.

Après entente avec la professeure Nora Maidana, il a été prévu de déposer tous les échantillons à l'Université de Buenos Aires, avant d'obtenir les permis nécessaires à l'importation d'échantillons, depuis l'Argentine vers le Canada. Cependant, ces échantillons demeurent toujours à l'Université de Buenos Aires car les papiers n'ont toujours pas pu être obtenus, et ce après bientôt 2 ans. Les démarches administratives pour récupérer ces échantillons ont été interrompues. Par conséquent, seuls les échantillons géologiques ont pu être analysés. Les résultats sont présentés dans l'article 2 (chapitre 3), et l'ensemble des localisations géographiques des échantillons géologiques prélevés est disponible dans la section 3.

1.4.2 Campagne de sous-échantillonnage à l'université de Brême, en Allemagne

La campagne de sous-échantillonnage des carottes a été réalisée entre le 21 mai et le 19 juin 2009. De manière générale, les échantillons de sédiment ont été prélevés avec une technique propre au projet PASADO, et qui a fait l'objet d'un article dans *Sedimentary Geology* (Ohlendorf et al., 2011). La technique employée est disponible en Annexe 6-2. La liste des scientifiques impliqués dans le projet PASADO est disponible en Annexe 6-3. Annette Hahn, doctorante à l'Université de Brême au sein du projet PASADO, a réalisé des analyses XRF en basse résolution (5 mm) avec un Itrax core scanner également. Ses travaux ont notamment permis de démontrer les meilleures façons de normaliser chaque élément chimique, selon qu'il a été mesuré avec un

tube au chrome ou au molybdène. Pierre Kliem, de cette même Université, a développé le modèle d'âge pour le projet PASADO.

En ce qui concerne notre étude, nous avons procédé de la manière suivante :

1. prélèvement de U-channels sur la partie centrale des demi-carottes, qui ont servis aux analyses de paléomagnétisme à l'Université du Québec à Rimouski en premier lieu, sous la direction de Guillaume St-Onge et dans le cadre du doctorat d'Agathe Lisé-Pronovost. Ils ont ensuite servi aux analyses μ -XRF (cf. 1.4.3.1) au laboratoire de géochimie, imagerie et radiographie des sédiments (GIRAS) à l'INRS-ETE ;
2. extraction de sédiments dans des profilés en aluminium pour la fabrication ultérieure de lame minces (Annexe 6-4) ;
3. prélèvement d'échantillons pour les analyses granulométriques au laser à Kingston.

1.4.3 Analyses géochimiques

1.4.3.1 μ -XRF : microfluorescence X

Les U-channels prélevés à Brême ont donc été analysés à l'Itrax pour la mesure de concentration relative en éléments pertinents pour une interprétation climatique et environnementale. L'Itrax Core Scanner permet l'acquisition simultanée des micro-variations de la densité et de structure (microradiographie) et de la composition chimique (microfluorescence X) de l'échantillon à très haute résolution. L'analyse est réalisée sans contact avec la surface de l'échantillon et est complètement non destructive. Ce système génère un rayonnement de section transversale rectangulaire et de dimension nominale de 22 mm x 100 microns. Pour nos échantillons, toutes les analyses ont été faites à une résolution de 0,1 mm, avec un temps d'exposition de 15 s, une tension de 30 kV et une intensité de 25 mA.

Une fois les échantillons analysés, les données ont été réévaluées. La réévaluation consiste en 1) l'obtention du spectre somme (somme de tous les spectres d'énergie de dispersion obtenu sur la section de carotte), puis 2) l'ajustement d'une courbe théorique à ce spectre somme pour minimiser le MSE (Mean Square Error), 3) l'évaluation du MSE de chaque spectre en utilisant les réglages théoriques obtenus sur le spectre somme et enfin 4) au calcul des aires de

pics pour chaque élément détecté. Plus spécifiquement, concernant les points 3) et 4), en variant la sélection des éléments chimiques, et en appliquant plusieurs ajustement relatifs aux paramètres du détecteur et du tube à rayons X, on minimise la variance résiduelle. Ainsi, la diminution du MSE indique une bonne réévaluation. Elle est ensuite appliquée à chacun des spectres, et permet de calculer les aires de pics de chaque élément sélectionné au lieu des coups/s en fonction de l'énergie (KeV).

Les résultats réévalués peuvent ensuite être utilisés pour une caractérisation géochimique des sédiments. Il est commun de faire des rapports entre les éléments chimiques mesurés avec l'Itrax, que l'on appelle ratios μ -XRF. On peut aussi normaliser les éléments en utilisant le nombre total de coups par seconde (cps), ou la diffusion cohérente (coh) appelée aussi diffusion de Rayleigh. Le titane, le silicium et le potassium, à chaque intervalle de 100 μ m, ont été normalisés par les cps, tandis que le calcium, le manganèse et le fer, ont été normalisés par la coh. La différence de normalisation était nécessaire pour une comparaison des résultats XRF avec les autres laboratoires impliqués dans le projet PASADO (Hahn et al., soumis dans JOPL).

L'intérêt et l'application des ratios utilisés dans ce doctorat sont développés avec précision dans chacun des articles. Par exemple, le ratio Ca/Si nous a permis de proposer une nouvelle interprétation paléoenvironnementale pour le Tardiglaciaire (section 0), et de préciser l'origine du matériel sédimentaire à l'initiation de l'Holocène (section 3).

1.4.3.2 Lames minces, MEB, EDS et DRX³

Pour prélever du sédiment dans le but de fabriquer des lames, il faut appliquer un protocole bien précis afin d'éviter de perturber et perdre du sédiment au cours du processus, ou de perdre un étiquetage. Tout d'abord, il a fallu fabriquer des profilés en aluminium, qui ont été introduits dans le sédiment (Annexe 6-4b). A l'aide d'un outil en forme de couteau à fromage (« cheese-cutter-style tool ») (Francus et Asikainen, 2001), que l'on a fait glisser sous le boîtier,

³ Tous les processus sont détaillés depuis la fabrication des lames minces jusqu'à la prise d'image sous le microscope électronique à balayage (MEB). Le reste des méthodes utilisées au cours de ce doctorat sont la microscopie et la spectroscopie électronique, ainsi que la diffraction aux rayons X. Puisqu'aucune de ces méthodes n'a été l'objet d'une étude méthodologique propre, nous ne ferons qu'exposer succinctement leur intérêt pour cette étude, et nous renvoyons le lecteur aux différents articles de cette thèse pour une description plus détaillée des processus d'acquisition des données.

on a pu récupérer le sédiment dans le profilé. Puis, on a retiré délicatement le profilé que l'on a mis de côté. Les profilés ont été plongés dans un bain d'azote liquide, puis retirés et placés dans un lyophilisateur pendant environ 1 jour à divers paliers de température. Ceci permet l'extraction de l'eau interstitielle par sublimation sans déformer les faciès sédimentaires. Une fois les profilés récupérés et placés dans un bac d'aluminium plus grand, on a fait pénétrer de la résine depuis le bas vers le haut du profilé pour éviter que des bulles d'air ne soient piégées au sein du sédiment (Lamoureux, 1994). Cependant, quelques bulles d'air demeurent malgré tout piégées dans la résine. C'est pourquoi les profilés ont été placés dans un dessiccateur pendant 48h, au sein duquel leur est soumis un faible vide d'environ 90 kPa. Finalement, on a fait sécher les blocs dans une étuve (environ 80 °C), on les a sciés, on a étiqueté les blocs indurés recueillis, et on les a envoyés à une entreprise spécialisée dans la confection de lames minces.

Une fois les lames minces reçues, nous avons pu les scanner en lumière naturelle et polarisée à l'aide d'un scanner à plat à face transparente (De Keyser, 1999, Lamoureux et Bollmann, 2004). Ensuite, les images obtenues ont été intégrées au logiciel d'analyse d'image développé par Francus et Nobert (2007). Ce logiciel permet l'extraction d'information quantitative à partir d'images numériques, et l'observation précise du sédiment. Des régions d'intérêt (ROI) peuvent alors être définies. Celles-ci constituent les zones précises où le MEB va prendre des images en mode électrons rétrodiffusés. Ces images en niveaux de gris sont formées dans un volume de 2µm cube sous la surface de la lame. Une fois l'image formée, on peut réaliser des analyses chimiques sur les zones d'intérêt, à l'aide de la spectroscopie électronique (EDS). L'analyse EDS est semi-quantitative car la quantification prend en compte l'intensité des pics qui dépend du poids atomique de l'élément (pas seulement de sa concentration). Les analyses EDS permettent de pointer une particule visible sur l'image MEB afin d'en connaître la composition chimique, ou encore d'obtenir une cartographie de la répartition des éléments chimiques sur une image au complet. Grâce à ces données, nous avons pu observer et caractériser chimiquement les particules de chaque ROI, qui, replacées dans la colonne stratigraphique en fonction de la profondeur, nous a ainsi permis de comprendre l'évolution du signal µ-XRF au cours du temps. Par exemple, l'évolution du titane au cours du Tardiglaciaire a pu être reliée aux microparticules de ponces (section 0).

Pour finir, l'analyse minéralogique des sédiments s'est réalisée par diffractométrie aux rayons X (DRX) avec un diffractomètre Siemens D5000 à l'Université du Québec À Montréal, au

GEOTOP. Nous avons ainsi pu comprendre l'origine des variations des éléments chimiques au cours du temps en comparant les résultats μ -XRF, ceux des diffractions x, et les variations granulométriques aux mêmes profondeurs (section 3).

1.4.4 Analyses granulométriques

1.4.4.1 Analyse d'image : logiciel INRS-ETE

L'image en niveaux de gris recueillie par le MEB est ensuite analysée quantitativement par le logiciel d'analyse d'image. Les filtres appliqués aux images (filtre médian, filtre hybride médian, et contraste de Kernel, Figure 1.10), pour notamment diminuer le bruit et préserver la texture des images, sont décrits dans Russ and Russ (1997) et Francus (1998). Ensuite, le seuillage transforme l'image en une image binaire (noir et blanc), dans laquelle les pixels noirs représentent les points d'intérêt (généralement les particules au-dessus de $1\mu\text{m}$) et les pixels blancs sont l'arrière-plan (généralement la matrice). Le logiciel (1) comble les vides à l'intérieur des particules (Figure 1.10), (2) enlève les objets de moins de 20 pixels ($< 4\mu\text{m}$) car les mesures faites sur les petites particules sont majoritairement biaisées (Russ, 1990 ; Rasband, 1996), et (3) sépare les particules qui se touchent. Enfin, nous récupérons une image en noir et blanc prête pour les mesures (Figure 1.10). Les mesures suivantes sont prises sur chaque particule dans le champ de vision : centre de gravité (g), surface (A), grand et petit axe de l'ellipse inscrite, angle (α).

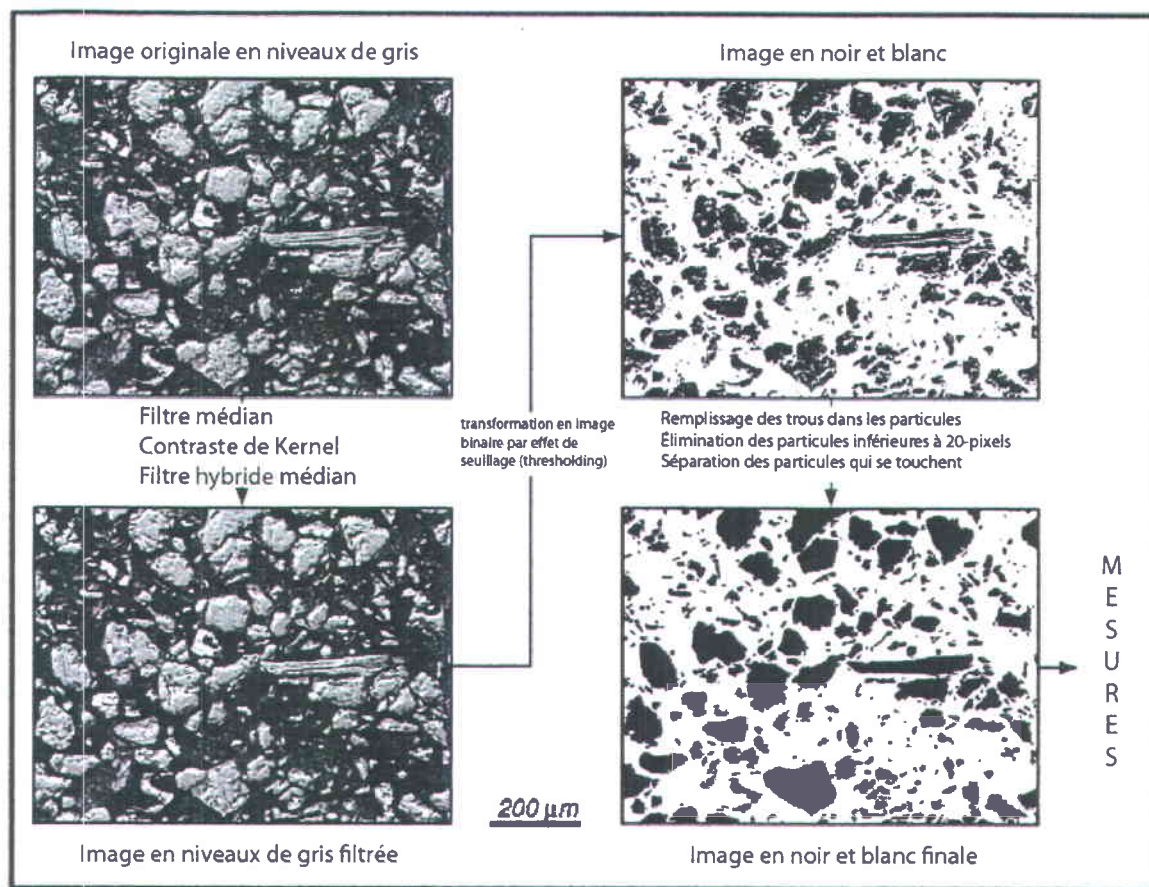


Figure 1.10 : Processus de traitement et de transformation des images MEB en image binaire, pour la quantification numérique des particules du sédiment. Modifié à partir de Francus (2004).

1.4.4.2 Analyse au granulomètre laser

L'analyse par diffraction laser est fondée sur le principe que les particules avec une taille donnée diffractent la lumière avec un angle donné, qui augmente quand la taille des particules diminue. Les détails sont donnés dans Swithenbank et al., (1977), et Agrawal et Riley (1984).

Pratiquement, 564 échantillons ont été analysés par un granulomètre laser « Beckman Coulter LS 200 » équipé d'un module de fluide (fluid module), qui permet de mesurer la fraction particulaire en suspension dans un fluide. Ils ont ensuite été introduits manuellement dans l'analyseur après prétraitement et ont subi une succession de trois séries de 60 secondes avec une sonification continue permettant de disperser les particules agrégées (McDonald et Lamoureux, 2009).

Dans le cadre de ce doctorat, ces analyses nous ont permis de confronter les variations de taille de grains avec les variations géochimiques sur plusieurs carottes, notamment pour 2 carottes successives au cours de la dernière période glaciaire, et de les comparer avec les résultats granulométrique par analyse d'image (cf.1.6.1). Cependant, ces résultats n'ont pas été majeurs face aux autres résultats obtenus, et ne font donc pas parti des articles.

1.5 Résultats

1.5.1 Résultats propres à cette thèse

1.5.1.1 Dernière période Glaciaire

Jouve Guillaume, Francus Pierre, De Coninck Arnaud, Bouchard Frédéric, Lamoureux Scott and the PASADO Science Team : **Microsedimentological investigations in lacustrine sediments from a maar lake: implications for palaeoenvironmental reconstructions.**

Cet article est prêt pour soumission dans la revue Journal of Paleolimnology. Il correspond au premier objectif fixé (cf. 1.2.1). Ce travail s'ajoute à dix années d'investigation sédimentaire de la Laguna Potrok Aike pour les analyses XRF (Haberzettl et al., 2007, 2009; Hahn et al., soumis) and μ -XRF (Jouve et al., 2012). Nous avons montré que sur de longues séquences sédimentaires lacustres, l'étendue des variations des microfacies peut être très importante, que des microfacies similaires peuvent avoir des signaux géochimiques différents et inversement. Par conséquent, rares sont les proxies μ -XRF qui peuvent être utilisées pour notre séquence sédimentaire lacustre au complet, ce qui met en avant l'idée que l'utilisation d'un proxy μ -XRF développé pour un site d'étude ne peut pas être automatiquement appliquée à un autre.

1.5.1.2 Tardiglaciaire

Jouve Guillaume, Francus Pierre, Lamoureux Scott, Provencher-Nolet Laurence, Hahn Annette, Haberzettl Torsten, Fortin David, Nuttin Laurence, and the PASADO Science Team, 2012 : **Microsedimentological characterization using image analysis and μ -XRF as indicators of sedimentary processes and climate changes during Late Glacial at Laguna Potrok Aike, Santa Cruz, Argentina**, Quaternary science reviews, sous presse.

Cet article correspond au deuxième objectif fixé (cf. 1.2.2). Les analyses microsedimentologiques lors du Tardiglaciaire, entre 10500 et 15500 ans BP âges calibrés, ont permis de mettre en lumière l'impact géochimique d'une multitude de fragments de ponces au sein des sédiments. De ce fait, les interprétations des signaux μ -XRF ont été revues et une nouvelle interprétation a pu ainsi être proposée pour cette période, en accord avec les autres proxies développés dans le projet PASADO. Contrairement à ce qui avait été proposé précédemment, il semblerait que cette période soit caractérisée par des vents d'est dominant et un climat relativement froid avec des étés doux.

1.5.1.3 Holocène

Jouve Guillaume, Francus Pierre, De Coninck Arnaud, André Poirier and the PASADO Science Team : **Understanding the Holocene history of Laguna Potrok Aike, Argentina, from ultra-high resolution multi-proxy study.**

Cet article est prêt pour soumission dans la revue Journal of Sedimentary Research. Il correspond au troisième objectif fixé (cf. 1.2.3). Nous nous sommes intéressés à l'Holocène, vers 8400 ans cal. BP; l'étude à très haute résolution de six lames minces nous a permis de montrer que le plus fort taux de sédimentation enregistré dans notre séquence sédimentaire est dû à la précipitation de calcite et de monohydrocalcite in situ et non à l'apport hydrologique ou éolien. Par conséquent, cet épisode peut être aussi bien relié à une augmentation des températures qu'à une diminution des précipitations.

1.5.2 Résultats de l'équipe scientifique PASADO

Les résultats de cette thèse reposent sur des travaux effectués dans le cadre du projet PASADO. Un numéro spécial PASADO sera publié dans **Quaternary Science Reviews (QSR)** au cours de l'année 2013. A ce jour, 17 articles sont déjà disponibles en ligne, et un est en révision. L'étude conjointe multidisciplinaire (sédimentologie, biologie, géochimie, téphrochronologie, modélisation des systèmes climatiques...) a permis de mettre en lumière les variations environnementales et climatiques depuis 51 ka cal. BP.

Tout d'abord, le *PASADO Science Team* a choisi de travailler sur le site 2 car il comprenait une séquence moins perturbée et plus complète que le site 1 (Zolitschka et al., 2009a ;

Ohlendorf et al., 2011 ; Kliem et al., 2012). Une séquence composite a été assemblée et utilisée par la suite par l'ensemble des chercheurs (Ohlendorf et al., 2011 ; Kliem et al. (2012). Kliem et co-auteurs (2012) ont décrit les grandes unités sédimentologiques de la séquence composite et ont fait un inventaire préliminaire des unités remobilisées. Enfin, ils ont établi un modèle d'âge pour la séquence utilisée par tous les chercheurs (Kliem et al., 2012). Une approche multiproxies a été réalisée sur un ensemble d'échantillons issus majoritairement des récupérateurs de carotte, les « core catcher » (Recassens et al., 2011). Ainsi, les propriétés physiques des sédiments, CNS, magnétisme des roches, isotopes stables, pollens et diatomées, ont été mesurés. L'interprétation limnogéologique préliminaire a révélé de fortes amplitudes de variations du niveau du lac au cours du Pléistocène et de l'Holocène (Anselmetti et al., 2009), ce qui a renforcé l'intérêt des analyses de haute résolutions.

L'histoire paléoenvironnementale établie par les autres membres du PASADO Science Team peut se résumer comme suit. Au cours de la dernière période glaciaire, une augmentation du ruissellement due à la présence de permafrost (Kliem et al., 2012, **QSR**), ainsi qu'une diminution de l'évaporation due à l'influence des masses d'air froid et à la diminution des vents d'ouest à nos latitudes (Toggweiler et al., 2006; Lamy and Kaiser, 2009; Lamy et al., 1999; Stuut and Lamy, 2004) auraient entraîné une augmentation du niveau du lac (Hahn et al., 2012, **QSR**). Le lac possédait alors un exutoire jusqu'au Tardiglaciaire (Haberzettl et al., 2007 ; Anselmetti et al., 2009). Au cours de cette dernière glaciation, plusieurs événements de réchauffements du climat, appelés Antarctic Warm Events (Blunier and Brook, 2001 ; EPICA community members, 2004 ; Fischer et al., 2006), se sont déroulés vers 51, 45, et 38 ka cal. BP et ont duré environ 2000 ans (Adkins et al., 2005). L'article de Hahn et al. (2012, **QSR**) montre que, durant ces événements, la paléoproduktivité du lac (marquée par la silice biogénique) était significativement plus importante. Les pics de silice biogénique, en lien avec des blooms de diatomées (Recasens et al., 2011), seraient induits par des eaux plus chaudes et des apports en nutriments plus importants, dus à des précipitations plus abondantes et des températures atmosphériques plus élevées (Hahn et al., 2012, **QSR**).

Pour ce qui est du Tardiglaciaire, les discussions sont encore en cours. Les pics de silice biogénique (Hahn et al., 2012, **QSR**) sont en accord avec l'interprétation d'Haberzettl et al. (2007) selon laquelle un réchauffement, en lien avec une intensification des vents d'ouest, aurait

créé des eaux plus chaudes entraînant une diminution du niveau du lac, et une augmentation de la productivité primaire. Nous proposons une autre interprétation du Tardiglaciaire (cf. 1.6.1.1).

Un système climatique majoritairement dominé par les vents d'ouest intenses à la Laguna Potrok Aike s'est mis en place au début de l'Holocène, vers 9 ka cal. BP (Mayr et al., 2007 ; Pollock and Bush, 2012, **QSR**). L'Holocène est marqué par des niveaux de lacs bas, proches de ce que nous connaissons actuellement, avec quelques épisodes de niveaux très bas, déduits de la présence de monohydrocalcite dans les sédiments. Ce dernier point est discuté en détails en section 1.6.1.1 (Haberzettl et al., 2007 ; Jouve et al., in prep. cf. 3).

Table 1-1 : Tableau récapitulatif des principaux résultats et interprétations de la thèse.

Techniques d'analyses	Données	Périodes géologiques		
		Holocène	Tardiglaciaire	Dernière période glaciaire
μ -XRF	Fe		Impossibilité d'utiliser ces éléments comme proxies de l'apport détritique car ils sont biaisés par les fragments de micropores.	Les variations du contenu en Fe sont liées aux quantités d'argiles, de silts, de micropores et de vivianite dans les sédiments
	Ti			Les variations du contenu en Ti sont liées aux quantités de silts et de micropores.
	Ca	Les pics de Ca et Ca/Si témoignent des précipitations de calcite et MHC autochtones	Les pics de Ca et Ca/Si révèlent la présence de <i>Phacotus lenticularis</i> dans les sédiments. Le pic de Ca, en l'absence de <i>P. lenticularis</i> peut traduire des conditions plus froide en lien avec de l'ikaite au cours de l'Antarctic Cold Reversal (ACR)	Les variations du contenu en Ca sont liées à la présence de <i>P. lenticularis</i> , d'anorthite, et de carbonates autochtones
	Mn		Les pics de Mn témoignent d'une stratification de la colonne d'eau au cours de l'ACR et du Dryas récent (DR), due à une diminution des vents d'ouest.	Les variations du contenu en Mn sont liées aux dissolutions de roches volcaniques, aux changements de conditions rédox à l'interface eau-sédiment, aux concrétions de vivianite et aux dépôts remobilisés.
	Si	proxie des apports détritiques en quartz et anorthite	Proxie des apports détritiques en quartz et anorthite.	Les variations du contenu en Si sont liées aux quantités quartz, anorthite et micropores
DRX	(MHC)	Les alternances de calcite et MHC peuvent être en lien avec la matière organique préservée dans les sédiments.		
	Calcite	Les minéraux carbonatés autochtones sont en lien avec les résultats granulométriques		
Analyses d'image	Granulométrie	Les variations de taille de grain indiquent des changements dans la précipitation de la calcite magnésienne, calcite et MHC endogéniques ou authigéniques. Pas d'information significative en terme d'apports détritiques.	Jusqu'à 43,4 % des grains supérieurs à 4 μ m sont constitués de fragments de micropores.	Les résultats de granulométrie par analyse d'image et granulométrie laser n'ont de sens que si leurs interprétations sont conjuguées avec une observation précise et minutieuse des sédiments
Spectroscopie électronique et d'énergie de dispersion	Image MEB-EDS	Les cartographies élémentaires (EDS) ont permis de quantifier (analyse d'image) l'influence des minéraux carbonatés sur le taux de sédimentation. Les analyses EDS révèle l'absence de minéraux carbonatés autour du lac.	Les cartographies élémentaires (EDS) précisent que les pics de Ca (μ -XRF) sont effectivement liés aux test calcaire des <i>P. lenticularis</i> .	Les images MEB ont permis de montrer une multitude de microfaciès à l'origine du même signal géochimique

comptage	<i>Phacotus lenticularis</i>		<i>P. lenticularis</i> est présent depuis la fin de l'ACR jusqu'à la fin du DR.	
comptage et analyse d'image	Microponces		La présence de microponces dans le sédiment entre 15500 ans et 11700 ans, empêche l'utilisation du TOC, WC, Ti et Fe en tant qu'indicateurs paléoenvironnementaux.	
CONCLUSIONS		Le fort taux de sédimentation à environ 8400 ans est dû à la précipitation de calcite et de monohydrocalcite in situ et non à l'apport hydrologique ou éolien. Les résultats de granulométrie reflètent les précipitations de minéraux carbonatés autochtones et n'a aucun lien significatif avec des apport allochtones.	Les interprétations des signaux μ-XRF ont été revues et une nouvelle interprétation a pu ainsi être proposée pour cette période, en accord avec les autres proxies développés dans le projet PASADO. Contrairement à ce qui avait été proposé précédemment, il semblerait que cette période soit caractérisée par des vents d'est dominant et un climat relativement froid avec des étés doux.	De trop nombreux microfaciès distincts sont caractérisés par des signaux géochimiques similaires, de telle sorte que l'utilisation d'indicateurs géochimiques pour l'entièreté de la séquence sédimentaire est proprement impossible sans un contrôle microsedimentologique systématique. Ce travail met en garde contre l'utilisation de plusieurs proxies μ-XRF pour une longue séquence sédimentaire lacustre, et contre leur utilisation d'un site à l'autre.

1.6 Discussion

1.6.1 Contribution de l'étude pour la limnogéologie

1.6.1.1 Relation entre la géochimie et la granulométrie (article 1 et 2)

La même démarche a été appliquée tout au long du doctorat. Elle a été de s'assurer de l'origine du signal géochimique. Pour comprendre son origine, nous avons systématiquement cherché quelles étaient **la nature et la granulométrie** du matériel sédimentaire pour déduire **leurs sources potentielles**, et interpréter le plus objectivement possible le signal géochimique obtenu.

Ainsi, nous avons pu déterminer qu'une multitude de fragments de ponces, appelés microponces et issus des téphras du bassin versant, enrichissent le matériel détritique depuis la dernière période glaciaire (cf. 2 et 4). Dans la section 0 de cette thèse, nous démontrons que la présence de *Phacotus lenticularis* reflèterait davantage une stratification des eaux (marquée par des pics de manganèse), permettant son développement dans l'épilimnion du lac. La présence de *P. lenticularis* ne nous semble pas être révélatrice de conditions atmosphériques particulièrement

chaudes, car cette espèce n'est jamais apparue au cours de l'Holocène (Haberzettl et al., 2007 ; Jouve et al., 2012, **QSR**), période manifestement plus chaude que la Tardiglaciaire, comme le démontre les reconstructions de l'insolation estivale à 52° S (Lascar et al., 2004). Une diminution des vents d'ouest permettant cette stratification est donc préférentiellement considérée. Le niveau du lac serait alors plus élevé que ce que nous avons envisagé préalablement. De plus, la diminution du signal de Ti au cours du Tardiglaciaire est certainement imputable à la part trop importante de microponces au sein du sédiment (Jouve et al, 2012, **QSR**). L'interprétation initiale était que le matériel détritique n'ait pu sédimenter dans le lac à cause d'un exutoire trop proche de la zone d'entrée. Cette hypothèse n'est actuellement plus favorisée. De récentes données de diatomées en haute résolution (Zimmermann et al., incluant **Guillaume Jouve, in prep.**) démontrent que la prépondérance des 2 grands groupes de diatomées (centrales et pennales) alterne tout au long du Tardiglaciaire. Cette cyclicité marque plusieurs variations de niveaux du lac, dont les niveaux hauts sont en lien avec chacun des pics de calcium et manganèse (Jouve et al., 2012) et sont donc en accord avec nos interprétations.

Concernant la granulométrie des microponces, elle semble être identique au reste du sédiment, dans chaque échantillon analysé au cours du Tardiglaciaire, et ne semble pas avoir affecté la tendance générale des tailles des particules. Par conséquent, elles se comportent comme n'importe quelle particule détritique qui compose le sédiment : elles sont amenées dans le lac par des processus sédimentaires similaires, et incorporées dans le matériel disponible pour la sédimentation dans le bassin versant.

Au début de l'Holocène, le fort taux de sédimentation mesuré vers 8,4 ka cal. BP était relié initialement (Haberzettl et al., 2007) à une diminution du niveau du lac. Aucune analyse sédimentologique supplémentaire n'a été fournie sur l'origine de cette régression. La nature du matériel sédimentaire lors cette augmentation substantielle du taux de sédimentation restait donc à résoudre. Les hypothèses de travail ont été les suivantes. Ces conditions exceptionnelles de sédimentation correspondent à une période particulièrement :

- humide, se manifestant par un fort ruissèlement, ou
- sèche, c'est-à-dire une intensification des vents d'ouest, entraînant un apport éolien plus important, ou

- chaude, permettant une augmentation de l'évaporation, une diminution subséquente du lac et un site de carottage plus proche des zones d'apports détritiques.

L'hypothèse d'une période humide a été écartée, car la présence de monohydrocalcite dans ces sédiments (Haberzettl et al., 2007 ; Jouve et al., in prep. cf. 3) requiert de fortes concentrations en sels (Rivadeneira et al., 2000, 2004). Si les précipitations avaient été plus abondantes, le niveau du lac aurait alors été plus haut, et les concentrations en sels d'autant plus réduites.

Une période plus sèche aurait entraîné une sédimentation majoritairement représentée par des grains éoliens. Or, nos analyses MEB-EDS, DRX et granulométriques (cf. 3) ont montré que 50 à 96 % des particules détectées ($> 4 \mu\text{m}$) à cette période est composé de carbonates de calcium, et qu'aucun grain de calcite n'a été trouvé dans les sables du littoral du lac. De plus, les grains issus du détritisme, majoritairement représentés par des quartz (Nuttin et al., 2012 ; Jouve et al., in prep. cf. 3) décrivent des formes aussi bien rondes qu'angulaires. Par conséquent, rien ne permet de faire le lien avec des variations d'intensité de vents ou de précipitations. Nous démontrons également que l'étude granulométrique des sédiments peut révéler des changements de précipitations de minéraux autochtones (endogéniques ou authigéniques), tels que la calcite magnésienne, calcite ou monohydrocalcite, et qu'elle n'est donc pas forcément liée à des processus allochtones.

Nos investigations lors de cette période nous ont emmenées à considérer une autre interprétation. Nous avons remarqué que chaque pic de MHC au cours de l'Holocène (données issues de Nuttin et al., 2012) coïncide à un pic de Ca/Si et de TOC (données issues de Hahn et al., 2012) (Fig. 3.2). Des analyses statistiques entre le Ca/Si et le TOC ont révélé un coefficient de corrélation linéaire de 0,55. Et une question restait à élucider : comment la monohydrocalcite (MHC), une forme rare et très instable de carbonate de calcium hydraté, n'a pas recristallisé sous forme de calcite ? Peut-il y avoir un lien avec la matière organique ? De récents résultats (Bundeleva et al., 2012), suggèrent que la MHC peut être préservée de la recristallisation par la matière organique. La présence de polymères organiques est d'ailleurs connue pour étendre la « durée de vie » des carbonates de calcium métastables et amorphes dans les systèmes abiotiques (DiMasi et al., 2006). Par conséquent, la présence de MHC dans les sédiments doit être utilisée avec précaution car elle pourrait bien être reliée à des conditions post-dépôt. Autrement dit, la

MHC pourrait avoir précipitée dans la colonne d'eau pendant plusieurs milliers d'années au cours de l'Holocène, mais n'avoir été préservée qu'épisodiquement grâce à de fortes teneurs en TOC dans les sédiments. Dès lors, une période chaude, entraînant une augmentation de l'évaporation et une diminution subséquente du niveau du lac, aurait permis des conditions de salinité plus élevées et une augmentation de la paléoproduktivité. Les résultats de diatomées (Massafero et al., 2012) montrent la présence de *Cyclotella agassizensis*, qui est reliée à des conditions plus salines. Cette étude a donc permis d'écarter l'hypothèse de l'apport éolien au profit de l'apport autochtone pour cette période de fort taux de sédimentation. Celui-ci serait davantage relié à une augmentation des températures qu'à une augmentation de l'intensité des vents.

Si nous avons fait un résumé des principales étapes de notre discussion des articles des sections 3 et 0, c'est pour permettre au lecteur de percevoir l'intérêt de l'étude de très haute résolution. Autrement dit, c'est l'établissement en haute résolution de **l'évolution conjointe** des paramètres géochimiques et granulométriques pour une période donnée qui a permis de proposer un modèle général de sédimentation pour le Tardiglaciaire et l'Holocène. Ceci s'oppose aux travaux classiques de limnogéologie qui consistent en l'élaboration de modèle général de sédimentation à partir de données géochimiques supportées par **l'étude d'échantillons discrets** des sédiments. Nos travaux et notre démarche scientifique peuvent s'appliquer à un plus large domaine encore, celui de la sédimentologie marine et de la sédimentologie en général. L'exemple des événements d'Heinrich (voir section 1.1.3) permettra au lecteur de s'en convaincre. En effet, la caractérisation des événements d'Heinrich, que l'on définit à partir de la présence d'IRD « Ice-Rafted Debris » dans les sédiments, n'est que partiellement vérifiée sous lames minces. En effet, c'est souvent la fraction granulométrique à partir des sables (déterminé généralement par diffraction laser) qui est considérée pour caractériser les IRD. Nos résultats ont montré que les relations **apport détritique/grains grossiers** peuvent être souvent biaisées ; et nous pensons que des études approfondies de ces faciès devraient être systématiques. En effet, qu'en est-il de la fraction silteuse issue de la fonte des glaciers ? N'y a-t-il pas une partie de ce signal qui pourrait nous fournir des informations sur la dynamique des glaciers ou sur leurs origines ? De plus, la susceptibilité magnétique est considérée comme un proxy des IRD. Qu'en est-il des glaciers qui ont emportés des sables riches en minéraux diamagnétiques, tels que la calcite, le quartz ou les feldspaths ? L'analyse comparative entre la granulométrie et la géochimie de ces sédiments nous

permettrait probablement d'affiner les reconstructions paléoclimatiques, et d'apporter des précisions sur la dynamique océanique.

1.6.1.2 Interprétations paléoenvironnementales déduites des microfaciès (article 3)

L'article 3 est une étude comparative discrète de la granulométrie et de la géochimie des sédiments de la dernière période glaciaire. Plusieurs interprétations paléoenvironnementales peuvent être déduites des microfaciès et sont discutés dans cette section.

La caractérisation du signal éolien n'est pas triviale à la Laguna Potrok Aike, car elle ne peut pas être déduite directement de la morphologie des grains. En effet, les vents sont tellement importants toute l'année, que la fraction particulaire issue de l'apport éolien lointain peut aisément se charger en particules issues de l'érosion des berges par l'action des vagues (Kastner et al., 2010), avant d'être disséminées sur le lac. Cependant, certaines périodes liées à des variations de régime des vents ont pu être mises en avant dans l'article 3 (cf. 4). Elles se manifestent par des alternances de laminations très fines d'argiles et de sables, et qui ont été détectées lors de l'Antarctic warm event 2 (cf. 4). Ces alternances attestent de la présence de couverture de glace durant l'hiver. En effet, les laminations très fines de sables, principalement composées et supportés de grains de sable fins arrondis, sont liées à des dépôts de grains éoliens. Ces grains ont probablement été piégés sur la glace au cours de l'hiver, et libérés lors de la débâcle pour finalement sédimenter au fond du lac (Francus et al., 2008). Les laminations très fines d'argiles représenteraient les particules les plus fines ayant sédimentées pendant les mois d'hiver (Lamoureux et al., 1999). De plus, ces microfaciès sont marqués par des enrichissements progressifs en Fe et en Mn qui traduisent des périodes de disoxie ou d'anoxie à l'interface eau/sédiment (Cohen, 2003). Nous avons donc interprété ces microfaciès comme révélateur d'une stratification de la colonne d'eau entraînant un appauvrissement en oxygène dans le bassin profond. L'hypothèse d'une élévation progressive du niveau du lac créé par des vents d'est prépondérants qui apportent plus de précipitations de l'Océan Atlantique (Mayr et al., 2007) est en accord avec nos résultats.

En réalité, de fines laminations et/ou varves ont été préservées dans les sédiments de LPA dans les intervalles correspondant aux Antarctic warm events 1, 2, et possiblement 3 (Guillaume Jouve, données non publiées) si l'on considère le nouveau modèle d'âge issu de la méthode de

datation avec la luminescence stimulée optiquement (OSL) (article de Buylaert et al., en révision dans QSR pour le numéro spécial PASADO). Au cours de la dernière période glaciaire, la Patagonie subissait des températures 7 à 8 °C inférieure à l'actuel, soit environ -10 °C au cours des hivers (Benn and Clapperton, 2000). Est-il possible de ne pas avoir de couvert de glace pendant la majeure partie de la période glaciaire avec des moyennes de température aussi basses ? Dès lors deux hypothèses sont possibles:

1. Un couvert de glace aurait été permanent au cours de la dernière période glaciaire, et les fines laminations durant les Antarctic warm events traduisent un passage à une saisonnalité plus marquée, avec des étés plus chauds libérant le lac de sa glace.
2. Les fines laminations révèlent des épisodes de couvert de glace au cours des Antarctic warm events, cela veut-il dire que les intervalles qui n'en ont pas traduisent des périodes libres de glace.

Considérons pour l'instant la première hypothèse. Dans ce cas, les sédiments de la dernière période glaciaire en dehors des Antarctic warm events et du matériel remobilisé devraient correspondre à des argiles. En effet, en cas de couvert de glace permanent, seuls les particules les plus fines peuvent sédimenter, et tout apport détritique allochtone se trouve piégé sur la glace (Francus et al., 2008). Hors, ce n'est pas le cas, et la plupart des sédiments en question sont représentés par des sédiments pélagiques qui alternent entre des silts et des couches de silts grossiers et de sables (Kliem et al., 2012). La forte proportion des quartz, 60 % en moyenne au cours du glaciaire (Nuttin et al., 2012), en constitue notamment la preuve.

Considérons alors la deuxième hypothèse. Dans ce cas, si les Antarctic warm events représentent des périodes plus chaudes à la Laguna Potrok Aike (Recassens et al., 2011 ; Hahn et al., 2012), et que nous observons de microfaciès caractéristiques d'un couvert de glace durant ces périodes, il semblerait que, même au cours de la dernière période glaciaire, l'intensité du vent ait joué un rôle prépondérant face à la température sur le couvert de glace. La diminution des vents d'ouest au cours des Antarctic warm events aurait entraîné un couvert de glace au cours des hivers, et permis le développement d'un épilimnion durant l'été créant une augmentation de la productivité primaire. Cette interprétation est en accord avec celles de Recassens et al. (2011) et

Hahn et al. (2012). Pour l'instant, cette hypothèse est favorisée et ces données sont mises de côté en l'attente d'un éventuel article commun avec l'équipe PASADO sur les Antarctic warm events.

D'autres structures sédimentaires ont été observées par l'ensemble des sédimentologues et microsédimentologues du projet PASADO. Kliem et al. (2012) ont découvert dans le bassin-versant des structures périglaciaires de type « sand-wedges » composées notamment d'agrégats d'argiles. Elles sont des vestiges de la présence de pergélisol dans un climat froid et aride (Karte, 1983 ; Mackay, 1974 ; Péwé, 1959). Leurs datations OSL ont révélé leur existence pendant toute la durée de la dernière période glaciaire (Kliem et al., 2012). Ces structures sont largement répandues dans le sud de la Patagonie (Bockheim et al., 2009). Nous avons détecté au MEB la présence d'agrégats d'argile (clay balls, cf. 4) à différentes profondeurs dans la séquence. Ceci nous permet donc de faire le lien avec les variations de pergélisol au cours du temps. Nous interprétons précisément leur présence comme indicatrice de périodes de dislocation du pergélisol à la fin de la période hivernale.

Nos travaux représentent une avancée importante pour la limnogéologie, puisque l'étude approfondie des microfaciès a souvent montré des interprétations non conventionnelles des dépôts. La caractérisation granulométrique des sédiments à l'aide de l'analyse d'image permet à la fois l'échantillonnage en continu et à très haute résolution, et la connaissance de la nature du sédiment qui est en lien avec cette granulométrie. Par conséquent, les interprétations issues des variations d'un signal géochimique se fondent sur une connaissance précise des dépôts sédimentaires; et permet alors de reconstituer l'environnement et le climat de manière fiable.

1.6.2 Limitations de l'étude

Les travaux réalisés au cours de cette thèse comportent des limites certaines quant aux interprétations environnementales et climatiques possibles. Nous nous sommes abstenus d'aller trop loin dans nos interprétations. D'ailleurs, les trois articles de cette thèse mettent chacun en garde contre l'utilisation parfois abusive des indicateurs granulométriques et géochimiques. En effet, c'est le fruit de plusieurs années de recherches sur la Laguna Potrok Aike qui a permis de comprendre, période après période, l'origine du signal géochimique. Par conséquent, et ceci représente la conclusion principale du 3^{ème} article : pour de longues séquences sédimentaires

lacustres, l'élaboration de proxies μ -XRF augmente substantiellement les possibilités d'erreurs d'interprétation sans un contrôle microsédimentologique systématique.

L'article du chapitre 4 de cette thèse nécessiterait, cependant, davantage de mise en perspective avec d'autres indicateurs paléoenvironnementaux du projet PASADO. En effet, si l'étendue des variations des microfacies est telle que l'élaboration de proxies μ -XRF est difficile et fastidieuse, cela met en valeur la nécessité d'un travail pluridisciplinaire. Nous nous sommes essentiellement intéressés au rapport entre la granulométrie et la géochimie car la compréhension de l'origine du matériel particulaire est d'intérêt pour l'ensemble du projet PASADO. Il faut noter que la séquence sédimentaire de la Laguna Potrok Aike est particulièrement variable, et contient tellement de matériels remobilisés, que l'étude de haute résolution du matériel sédimentaire s'est avérée indispensable. Les pentes de dépôts et le matériel sédimentaire grossier, présents sur toutes les faces internes du lac, n'ont cessé de bruite l'enregistrement d'un signal environnemental et climatique ex situ. Quelques 50 dépôts remobilisés ont été détectés sur les derniers 51 200 ans à la Laguna Potrok Aike (Kliem et al., 2012), ce qui représente environ un mouvement de masse tous les 1000 ans. Puisque ces remobilisations sont surtout présentes pendant la dernière période glaciaire, ils sont certainement dues à la présence de pergélisol, qui empêche la percolation et facilite le ruissèlement (Kliem et al., 2012). Par conséquent, notre site d'étude permet difficilement de révéler l'impact des réchauffements ou refroidissements rapides du climat, car ceux-ci ont duré en moyenne 2000 ans (Jouzel et al., 1987 ; Lowe et al., 2008).

Nous mettons donc, en partie, l'étude de notre 3^{ème} article entre guillemets face aux séquences sédimentaires lacustres moins chaotiques. L'élaboration de proxies μ -XRF reste possible pour des longues séquences contenant majoritairement du matériel sédimentaire pélagique. Par exemple, les études sismiques et sédimentologiques menées au lac El'gygytgyn, en Russie, ont révélées que la fréquence des mouvements de masse est d'environ 11 000 ans (Juschus et al., 2009). Les carottes dans la partie Est du lac El'gygytgyn contiennent alors une séquence de dépôts pélagiques quasiment non perturbés (Juschus et al., 2009). Par conséquent, le proxy Si/Ti (proxy de la silice biogénique) a permis de proposer une interprétation paléoclimatique et paléoenvironnementale robuste en Arctique pour les derniers 2,8 millions d'années (Melles et al., 2012).

Enfin, il n'a pas été possible d'achever l'ensemble du travail de microsedimentologie initialement souhaité au sein du projet PASADO. La détermination des intervalles remobilisés dans un projet pluridisciplinaire est particulièrement importante, car elle permet l'élaboration d'un modèle d'âge fiable et la connaissance des échantillons qui peuvent être utilisés pour les reconstitutions paléoenvironnementales. L'orientation prise au départ de mon doctorat, a été davantage de m'intéresser au matériel sédimentaire pélagique. Les deux études n'auraient pas pu être menées de front en un seul doctorat, car comme nous l'avons dit précédemment, la séquence sédimentaire contient une quantité importante de dépôts remobilisés. Il n'en reste pas moins qu'une analyse microsedimentaire aurait été d'une grande aide auprès des sédimentologues de l'Université de Brême pour la détermination de tous les dépôts remobilisés. Une partie de ce travail a tout de même été menée, et nous a permis de tirer quelques conclusions. La sédimentologie à l'échelle microscopique peut, dans certains cas, ne pas être objective sur les conditions de dépôt, si elle n'est pas confrontée à l'échelle macroscopique. Par exemple, à la Laguna Potrok Aike, certaines couches remobilisées peuvent atteindre plusieurs mètres (Kliem et al., 2012). Des lames minces ont été faites dans ces couches, et ne révèlent aucune structure chaotique. Ceci n'est pas nouveau et a déjà été démontré par Bouma, en 1962, avec la description de plusieurs structures de laminations de sables au sein d'une turbidite. Il faut donc être précautionneux sur le travail de prélèvement des lames minces au départ d'une étude. Les lames minces doivent donc être prises à la base et au sommet d'une couche susceptible d'être remobilisée, pour être permettre d'être validée ou invalidée comme telle.

1.6.3 Perspectives pour des projets futurs

Si les données sismiques (Anselmetti et al., 2009) avaient révélé un fort potentiel de la Laguna Potrok Aike comme une archive sédimentaire, l'étude des carottes de sédiments a révélé un enregistrement moins propice aux reconstructions paléoenvironnementales que présumé. Cela démontre que les relations entre la géophysique et la sédimentologie restent à améliorer. Nous proposons donc l'élaboration de projet visant à améliorer les modèles d'inversion géoacoustique à l'aide de la microsedimentologie. Ceci devient de plus en plus possible car les sondeurs de sédiments se sont grandement améliorés ces dernières années, et permettent

d'atteindre la résolution du centimètre. Cette discipline permettrait de réduire encore les erreurs de positionnement des forages selon que l'on veut étudier les événements de dépôts rapides ou la sédimentation pélagique au cours du temps. Elle aiderait enfin à mieux identifier les lacs dont le matériel sédimentaire semble périlleux à analyser pour des projets ayant pour but de révéler une histoire paléoclimatique et paléoenvironnementale fiable.

1.6.4 Travaux non publiés et perspectives de travail associées

Premièrement, nous avons comparé les résultats de granulométrie par analyse d'image et par diffraction laser (annexe 6-5). Cette étude nous a permis de mettre en lumière que seule une analyse conjointe des deux techniques permet de révéler les variations granulométriques et de fournir une interprétation objective des conditions de dépôt. En effet, le sous-échantillonnage est difficilement réalisable sous 1mm pour les analyses granulométriques au laser. Ainsi, les laminations de 0,5mm ne peuvent être identifiées par les analyses au laser. Les alternances argile/silt-sable fin visibles sur les images en annexe 6-6 ne sont pas mises en valeur dans les résultats au laser contrairement aux résultats par l'analyse d'image. De plus, au-dessus des laminations, l'importance des sables fins n'est pas mise en valeur dans les résultats par la technique au laser. Cependant, l'analyse d'image ne permet pas de quantifier l'argile, contrairement au laser. Seul le P% peut fournir une estimation des variations argileuses (Francus et al., 2002 ; Reineck and Singh, 1975). Nous devons donc utiliser et comparer les 2 techniques pour avoir une estimation quantifiée des apports détritiques et une interprétation sédimentologique et environnementale objective des dépôts.

Certaines améliorations méthodologiques ont été apportées au protocole de fabrication de lames développé par Lamoureux et al. (1994), et constituent des précisions importantes à reproduire pour faciliter le travail et éviter la dégradation ou la perte de sédiments. En effet, le protocole de prélèvement des profilés au sein d'une carotte sédimentaire jusqu'à l'étape de lyophilisation s'applique sans ambiguïté pour des sédiments essentiellement argileux, argilo-silteux et silto-argileux. Pour des sédiments plus sableux, qu'il s'agisse d'une tendance générale du sédiment ou qu'il s'agisse de quelques laminations passagères, il est recommandé de coller un filtre à maille très fine sous le profilé, donc à l'extérieur, afin d'éviter la perte des particules les plus grossières après l'étape de la lyophilisation. En effet, les profilés sont troués à leur base pour

permettre la pénétration progressive de la résine depuis le bas vers le haut du profilés et ceci pour éviter l'emprisonnement de bulle d'air au sein du sédiment. C'est pourquoi les trous ne peuvent être bouchés et nécessitent alors le collage d'un filtre par-dessus. La colle à utiliser doit avoir une composition chimique le plus proche possible de la résine utilisée pour l'imprégnation. Puisqu'il s'agit d'une résine époxy, nous choisirons une colle époxy. Par exemple, la colle époxy Titan (disponible en supermarché). De plus, cette colle résiste au contact de l'azote liquide. Voici le protocole à suivre dans ce cas précis :

1. Découper un morceau de filtre dont la longueur et la largeur sont celles du profilé. Le filtre doit avoir une maille inférieure ou égale à $100\mu\text{m}$ (taille comprise dans la gamme des sables très fins ($63\mu\text{m}$ à $125\mu\text{m}$));
2. Appliquer uniformément de la colle époxy sur le profilé et bien autour des trous pour éviter la perte de sable entre le filtre et le profilé après lyophilisation;
3. Coller le filtre bien à plat sur le profilé assez rapidement car l'adhérence se fait 2 à 4 minutes après la pose et la colle sèche en 20 mn;
4. S'assurer également que le surplus de colle n'est pas trop important car celui-ci pourrait obstruer les trous sous le profilé. D'où l'intérêt de bien répartir la colle à plat avant l'application du filtre;
5. Attendre au moins 20mn puis vérifier que la colle soit sèche. Attendre au besoin.

Quand la colle est sèche, on peut alors procéder aux sous-échantillonnages des profilés.

1.7 Conclusions

L'étude microsedimentologique des sédiments de la Laguna Potrok Aike a permis de préciser l'origine des dépôts sédimentaires et de comprendre les variations géochimiques des sédiments au cours de la dernière période glaciaire, du Tardiglaciaire et de l'Holocène. Spécifiquement, les périodes de variations rapides du climat, tels que sont les Antarctic warm events, l'Antarctic cold reversal et le Dryas Récent, ont été améliorées grâce à nos investigations de haute résolution. Durant le Tardiglaciaire, nous avons démontré que les variations de Ti et de Fe ne peuvent être en relation avec des processus hydrologiques ou éoliens, car la présence trop importante (jusqu'à 43 % des particules entre 4 et $100\mu\text{m}$) de micro fragments de ponces pauvres

en Ti et Fe biaise les résultats. En revanche, la corrélation entre Ca et Mn ($R^2=0,62$) met en relation la présence de *Phacotus lenticularis* (algue verte à test calcaire) et des précipitations d'oxydes de manganèse. Cette relation est révélatrice d'une stratification de la colonne d'eau, avec un épilimnion plus chaud favorable au développement de *Phacotus lenticularis*. L'hypolimnion aurait alors subi des périodes de disoxie, ou d'anoxie, et permis la conservation de pics de manganèse lors des variations de position de la frontière oxique/anoxique dans les sédiments. Ces conditions paléoenvironnementales révéleraient une diminution des vents d'ouest, permettant ainsi une stratification des eaux, et une influence accrue des vents d'est. Ceci entraîne un apport de pluies significativement plus important, entraînant une élévation du niveau du lac durant 2000 ans au cours du Tardiglaciaire.

L'étude à très haute résolution de six lames minces, au début de l'Holocène vers 8400 ans B.P., a permis de montrer que le plus fort taux de sédimentation enregistré dans notre séquence sédimentaire est due à la précipitation de calcite et de monohydrocalcite in situ et non à l'apport hydrologique ou éolien. Nos résultats sont en accord avec les études précédentes et témoignent d'une diminution du niveau du lac et l'établissement d'une colonne d'eau plus saline, propice à la précipitation de monohydrocalcite. Cependant, l'absence de monohydrocalcite peut aussi être attribuée à (1) des conditions de salinité moindre, c'est-à-dire un plus haut niveau du lac, ou (2) à une diminution de la production, ou conservation, de la matière organique dans les sédiments. Parce que la monohydrocalcite est un minéral métastable, la calcite autochtone précipitée au cours de l'Holocène pourrait être dérivée de la recristallisation de la monohydrocalcite. Par conséquent, la part de calcite issue de la monohydrocalcite au cours de l'Holocène pourrait être davantage liée à l'apport en matière organique qu'à de simples variations du niveau du lac. En d'autres termes, la monohydrocalcite pourrait avoir précipité pendant plusieurs milliers d'années au cours de l'Holocène.

Le dernier article de cette thèse s'ajoute à dix années d'investigation sédimentaire de la Laguna Potrok Aike pour les analyses XRF (Haberzettl et al., 2007, 2009; Hahn et al., soumis) and μ -XRF (Jouve et al., 2012). Vingt-deux lames minces de sédiments de la dernière période glaciaire ont été analysées sous μ -XRF, MEB-EDS et granulométrie par analyse d'image. Nos résultats ont révélé que des microfaciès similaires peuvent avoir des signaux géochimiques différents et vice versa. Plus précisément, nous avons démontré que les rapports Ca/coh, Ca/Ti et Ca/Si, attestent de dépôts sableux au cours de la dernière période glaciaire, alors qu'ils révèlent la

présence de *Phacotus lenticularis* au Tardiglaciaire, et la présence de calcite et monohydrocalcite autochtones durant l'Holocène. K est en lien avec (1) les argiles ou (2) les turbidites. Plus la quantité de fer est importante, plus les argiles et/ou silts, et/ou vivianite sont importants, ou la part de micro fragments de ponces est faible. Les pics de Fe/Ti révèlent de fortes quantités d'argile, de micro fragments de ponces, ou des événements de dépôts de sable rapides. Des pics simultanés de Fe, Mn, Mn/Ti et Fe/Ti peuvent être associés à des dislocations de roches volcaniques, à des variations de conditions d'oxygénation à l'interface eau/sédiment, à des concrétions de vivianite, ou encore à des couches remobilisées. Enfin, Si et Ti révèlent respectivement les sables et les silts, mais uniquement si les sédiments sont pauvres en micro fragments de ponces. Par conséquent, l'étendue des possibilités responsables d'un même signal géochimique est telle que l'élaboration d'indicateurs paléoenvironnementaux ou paléoclimatique (c'est-à-dire de proxies) pour l'ensemble de la séquence sédimentaire est très délicate. Ce travail met en garde contre l'utilisation de plusieurs proxies μ -XRF issues de longues séquences sédimentaires lacustres pour les reconstructions des conditions paléoenvironnementales et paléoclimatiques, et pour leur utilisation d'un site d'étude à un autre. Par conséquent, en milieu lacustre, l'étude systématique et minutieuse est préférable à l'élaboration de proxies

Cette thèse aura permis d'affiner les reconstructions paléoenvironnementales et paléoclimatiques aux hautes latitudes de l'Hémisphère Sud, zone clé pour la compréhension de l'évolution des systèmes climatiques et des réponses environnementales associées. Notre étude aura révélé la nécessité d'améliorer la qualité des relevés sismiques pour estimer le potentiel paléoenvironnemental de longues archives sédimentaires de lac profonds, et ceci peut sans doute se faire en développant de nouvelles façons de faire qui associent directement des sédimentologues et des géophysiciens. La méthode de travail qui a été mise en valeur dans notre étude à la Laguna Potrok Aike, constitue une marche à suivre pour les futures investigations limnogéologiques. C'est l'aspect systématique de l'investigation de la nature et de la granulométrie du matériel sédimentaire qui permet d'en révéler les sources, et d'interpréter le plus objectivement possible le signal géochimique pour chaque intervalle d'intérêt.

**Caractérisation microsedimentologique des sédiments
lacustres de la Laguna Potrok Aike, dans la province de
Santa Cruz en Patagonie argentine : implications
paléoenvironnementales et paléoclimatiques**

2ème partie

Articles

2 MICROSEDIMENTOLOGICAL CHARACTERIZATION USING IMAGE ANALYSIS AND μ -XRF AS INDICATORS OF SEDIMENTARY PROCESSES AND CLIMATE CHANGES DURING LATE GLACIAL AT LAGUNA POTROK AIKE, SANTA CRUZ, ARGENTINA.

Jouve Guillaume^{a,b,*}, Francus Pierre^{a,b}, Lamoureux Scott^c, Provencher-Nolet Laurence^a, Hahn Annette^d, Haberzettl Torsten^e, Fortin David^{a,b}, Nuttin Laurence^{b,a}, and the PASADO Science Team^f

^a*Centre Eau, Terre et Environnement, Institut National de la Recherche Scientifique, Québec, Québec, Canada G1K 9A9.*

^b*GEOTOP Research Center, Montréal, Québec, Canada H3C 3P8.*

^c*Environmental Variability And Extremes Laboratory (EVEX) Mackintosh-Corry Hall, Room D126.*

^d*Geomorphology and Polar Research (GEOPOLAR), Institute of Geography, University of Bremen, Celsiusstr. FVG-M, D-28359 Bremen, Germany*

^e*Physical Geography Institute of Geography Friedrich-Schiller University Jena Löbdergraben 32 D-07743 Jena.*

^f*PASADO science team as listed at http://www.icdp-online.org/front_content.php?idcat=1494*

* corresponding author

La grande majorité des analyses μ -XRF, MEB-EDS et analyse d'image, en lien avec cet article, a été faite par Guillaume Jouve (GJ), sous la direction de Pierre Francus (PF) à l'INRS-ETE, et sous la co-direction de Scott Lamoureux (SL). Dans le cadre d'un stage d'été, Laurence Provencher-Nolet a traité 25 % des images en niveau de gris pour les transformer en image noir et blanc et extraire les données granulométriques en utilisant les routines mises au points par GJ et PF. Annette Hahn a partagé ses données XRF pour une meilleure réflexion sur nos données μ -

XRF. David Fortin et Torsten Haberzettl ont participé à l'interprétation des données μ -XRF. Laurence Nuttin a fourni les données DRX pour l'interprétation du signal détritique. GJ a élaboré les hypothèses, proposé des interprétations et écrit l'article. PF a conçu le projet de recherche et participé à la rédaction de l'article. Les co-auteurs nommés ci-dessus ont également participé au processus de correction de l'article avant soumission. Le PASADO science team est constitué des chercheurs qui ont participé soit à la campagne de terrain d'automne 2008, soit aux opérations de sous-échantillonnage de juin 2009.

Résumé

Les enregistrements paléoclimatiques et paléoenvironnementaux de haute latitude dans l'Hémisphère Sud sont rares si l'on compare à ceux de l'Hémisphère Nord. Cependant, comprendre l'évolution globale des systèmes environnementaux lors des changements abrupts du climat est inséparable d'une connaissance équivalente des deux Hémisphères. Depuis le projet SALSA (South Argentinean Lake Sediment Archives and modelling) initié au sein du programme German Climate Research (DEKLIM), la Laguna Potrok Aike ($51^{\circ} 58' S$, $78^{\circ} 23' W$), située dans la province de Santa Cruz, en Argentine, a révélé une opportunité unique de reconstruire les conditions paléohydrologiques et paléoenvironnementales aux moyennes à hautes latitudes de l'Hémisphère Sud sur le continent sud-américain. Ce projet a été réalisé dans le cadre du programme ICDP (International Continental Scientific Drilling Program). Depuis 2008, le projet PASADO (Potrok Aike Sediment Archive Drilling prOject) continue ces efforts. L'équipe scientifique du projet PASADO peut maintenant proposer une reconstruction des conditions climatiques depuis le stade isotopique 3. Nous traiterons ici d'une étude de haute résolution qui a été menée pour le Tardiglaciaire à l'aide d'analyses de microfluorescence X (μ -XRF ($100\mu m$)) et d'images prises au microscope électronique à balayage au sein des sédiments. Les pics de Ca/Si et Mn, et les occurrences de la *Phacotus lenticularis*, une algue verte thermodépendante, ont été interprétées comme des variations de conditions de ventilation dans la colonne d'eau entre 13,6 à 11,1 ka cal. BP. Au cours de cet intervalle, les conditions climatiques du Dryas récent sont caractérisées par des vents d'ouest relativement faibles favorisant la formation d'une colonne d'eau stratifiée, exprimée par la préservation de pics de Mn et de Ca/Si, et de fortes teneurs en carbone organique total. Dans cet environnement, la couche supérieure (épilimnion) peut

atteindre une température suffisamment élevée pour permettre à *Phacotus lenticularis* de croître. Des conditions plus froides sont marquées par des pics dans Ca sans *Phacotus lenticularis* et se produisent au cours de l'Antarctic Cold Reversal (ACR). Dans cet intervalle, des fragments de microponces en grande quantité ont également été détectés. L'analyse d'images de lames minces a permis le comptage et la mesure de la taille des particules détritiques et des microponces séparément. Les microponces influencent de manière significative la teneur en fer et de titane, empêchant leur utilisation en tant qu'indicateurs d'apport détritique pour le Tardiglaciaire.

Mots-clés: processus sédimentaires, XRF, analyses d'image, granulométrie, microponces, paleoclimat.

Abstract

Paleoclimatic and paleoenvironmental high latitude records in the Southern Hemisphere are scarce compared to the northern counterpart. However, understanding global evolution of environmental systems during sudden climate changes is inseparable from an equivalent knowledge of both Hemispheres. Since the SALSA project (South Argentinean Lake Sediment Archives and modelling) initiated within the framework of the German Climate Research Program (DEKLIM), Laguna Potrok Aike (51° 58' S, 78° 23' W), Santa Cruz province, Argentina, has revealed a unique opportunity to reconstruct paleohydrological and paleoenvironmental conditions for the mid to high latitude of the southern part of South America, and resulted in the deep drilling in the context of ICDP. Since 2008, the PASADO project (Potrok Aike Sediment Archive Drilling prOject) continues these efforts. The PASADO science team can propose paleoclimatic reconstructions since the isotopic stage 3. Here, a high-resolution study was conducted for the Late Glacial period using concurrent X-Ray Fluorescence (XRF) and Scanning electron microscope analyses. Peaks of Ca/Si and Mn, and occurrences of the green alga *Phacotus lenticularis* have been interpreted as variations in ventilation conditions within the sediments from 13.6 to 11.1 ka cal. BP. During this interval, mild climate conditions during the Younger Dryas are characterized by relatively weak westerlies favouring the formation of a

stratified water body as indicated by preserved manganese and Ca/Si peaks and high Total Organic Carbon (TOC) values. In this environment, water in the epilimnion can reach a sufficiently high temperature to allow *Phacotus lenticularis* to grow. Colder conditions are marked by peaks in Ca without *Phacotus lenticularis* and occur during the Antarctic Cold Reversal (ACR). In this interval, micropumices were also detected in large amounts. Image analysis of thin sections allowed the counting and size measurement of detrital particles and micropumices separately. Micropumices significantly influence the iron and titanium content, hence preventing to use them as proxies of detrital input in this interval.

Keywords: sedimentary processes, XRF, image analysis, granulometry, micropumices, paleoclimate.

2.1 Introduction and scientific context

Since the SALSA project (South Argentinean Lake Sediment Archives and modelling) initiated within the framework of the German Climate Research Program (DEKLIM), Laguna Potrok Aike (51° 58' S, 78° 23' W) has revealed a unique opportunity to reconstruct paleohydrological and paleoenvironmental conditions for the mid to high latitude of the southern part of South America, and resulted in the completion of a deep drilling in the context of ICDP (introduction paper of the special issue in QSR). This paper aims at providing a high-resolution sedimentological and hydrological reconstruction of Laguna Potrok Aike during the Late Glacial period between 15.59-10.46 ka cal. BP. This interval is of particular interest because relatively few high-resolution and well-dated Late Glacial records exist in the Southern Hemisphere in comparison with the Northern Hemisphere. However, several recent contributions (Gilli et al., 2001, 2005a, 2005b; Markgraf et al., 2003; Glasser et al., 2004; Haberzettl et al., 2005, 2007, 2009; Mayr et al., 2005; Villa-Martínez and Moreno, 2007; Whitlock et al., 2007; Unkel et al., 2008; McGlone et al., 2010; Siani et al., 2010) contributed to the understanding of the potential leads and lags of global climate variations (Labeyrie et al., 2004; Pedro et al., 2011), especially during rapid cold or warm events such as the Antarctic Cold Reversal (ACR) and Younger Dryas (YD) chronozones.

Ice cores from Vostok and EPICA Dome C in Antarctica provided several paleoclimatic proxies such as the hydrogen (δD) and oxygen ($\delta^{18}O$) isotopes as indicators of changes in temperature and ice volume (Jouzel et al., 1987) for multiple interglacial-glacial cycles. Moreover, these records also contain a proxy for the amount of atmospheric dust, the $nss-Ca^{2+}$ (Röthlisberger et al., 2002) that has been demonstrated to come mainly from Patagonia (Basile et al., 1997). Sugden et al. (2009) showed that dust levels measured in the EPICA Dome C ice cores in Antarctica (Röthlisberger et al., 2002) originated from the glacial outwash in Patagonia and more specifically between 52° 48' S and 53° 36' S, a region near Laguna Potrok Aike located at 51° 59' S. Their work suggested that peaks observed in the Antarctic cores coincide with periods when glaciers were advancing in Patagonia, and rivers were depositing sediments in outwash plains. After dewatering, they were deflated by the intense westerly winds and transported to Antarctica. Also during glacial periods, the continental shelf was larger because low sea level exposed more surface area for deflation. Conversely, when glaciers melted, sediments were

trapped at the bottom of large lakes, hence were protected from wind erosion. Basile et al. (1997) showed that the period of fastest sea level rise, approximately 14 ka cal. BP (Guilderson et al., 2000) coincides with a period without changes in dust input at Dome C. It either means that shelf was not an important source of dust for Antarctica or that the main vector of dust transport towards Antarctica, i.e. westerlies at high latitude in southern part of South America (Basile et al., 1997), were substantially reduced during Late Glacial. Nevertheless, it had been shown that Australian aeolian dust was also an important source of dust for the eastern part of the Antarctic continent during interglacial periods (Revel-Rolland et al., 2006). During glacial periods, South America would remain the dominant source for dust input in East Antarctica.

Climate reconstructions of the southern hemisphere remain scarce. McGlone et al. (2010) presented a reconstruction of summer temperature for Campbell Island, in the Southern Ocean, over the past 16.5 ka cal. BP based on fossil pollen, and proposed a general pattern of climate evolution for the entire southern South Hemisphere since deglaciation. They concluded that although mean annual temperatures may have been close to or even warmer than today in the latter part of the Lateglacial and the early Holocene, summer temperatures certainly were cooler (McGlone et al., 2010). However, they also suggested that terrestrial proxies beyond 50° S during the Lateglacial to the early Holocene should not be interpreted in terms of temperature and humidity. Instead, these studies more reflect the position of the westerly wind belt and the associated general pattern of precipitation (Mayr et al., 2007; Schneider et al., 2003) during the Late Glacial in the southern South America. Hence, in Eastern Patagonia, weaker westerlies favour more precipitation coming from Atlantic are important (Schneider et al., 2003; Mayr et al., 2007). Given that the sediments of Laguna Potrok Aike recorded environmental and climatic variations (Haberzettl et al., 2005, 2007; Mayr et al., 2007; Wille et al., 2007), they offer the opportunity to verify and refine our understanding of hydroclimatic conditions during two key periods, i.e., the ACR, from 14.8 to 13 ka cal. BP as defined by Pedro et al. (2011), and the YD, from 12.7 to 11.6 ka cal. BP as defined by Lowe et al. (2008).

Here, we report high-resolution μ -XRF core scanner geochemical measurements along with observations and analyses of Scanning Electron Microscope (SEM) images of sediment thin-sections and compare them with new other data from the PASADO project to revisit paleoclimate interpretations during Late Glacial. The interpretation of elements widely used as indicators of past hydrological and paleoredox conditions in sediments (Haug et al., 2003;

Demory et al., 2005; Eusterhues et al., 2005), including at Laguna Potrok Aike (Haberzettl et al., 2007), are refined in the light of microscopic investigation of sedimentary fabric (Francus and Karabanov, 2000). The latter are supported by SEM-EDS (Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive x-ray Spectroscopy) analyses allowing the identification of the mineral phases containing the elements detected by μ -XRF.

2.2 Regional setting

Laguna Potrok Aike is located in Argentina, southeast Patagonia near the border with Chile (Figure 2.1). The lake was created several hundred thousand years ago after a phreatomagmatic eruption, i.e. an explosive volcanic eruption caused by the contact between a rising magma and groundwater (Skewes, 1978). The crater resulting from this eruption is currently filled by a lake that acted as a sediment trap. The climate of this region is dominated by strong westerly winds that can reach monthly average speeds of 9 m.s^{-1} at the beginning of summer (Endlicher, 1993). The wind action mixes the water throughout the year, preventing stratification during summer and the formation of ice cover in winter (Endlicher, 1993; Zolitschka et al., 2006). The lake is almost circular and has a maximum diameter of 3470 m. The watershed is approximately 200 km^2 , but is mostly limited to episodic surface water flows that only occur through the ravines and canyons. Currently, the lake has no outlet, which makes it very sensitive to changes in water balance (evaporation/precipitation): high lake level correspond to wetter climate conditions and low lake levels occur during dry periods (Haberzettl et al., 2005). In summer 2002, lake level was at 113 m above sea level and maximum water depth was 100 m. The lake is bordered by several paleo-terraces (Haberzettl et al., 2005) that indicate past water level variations over time.

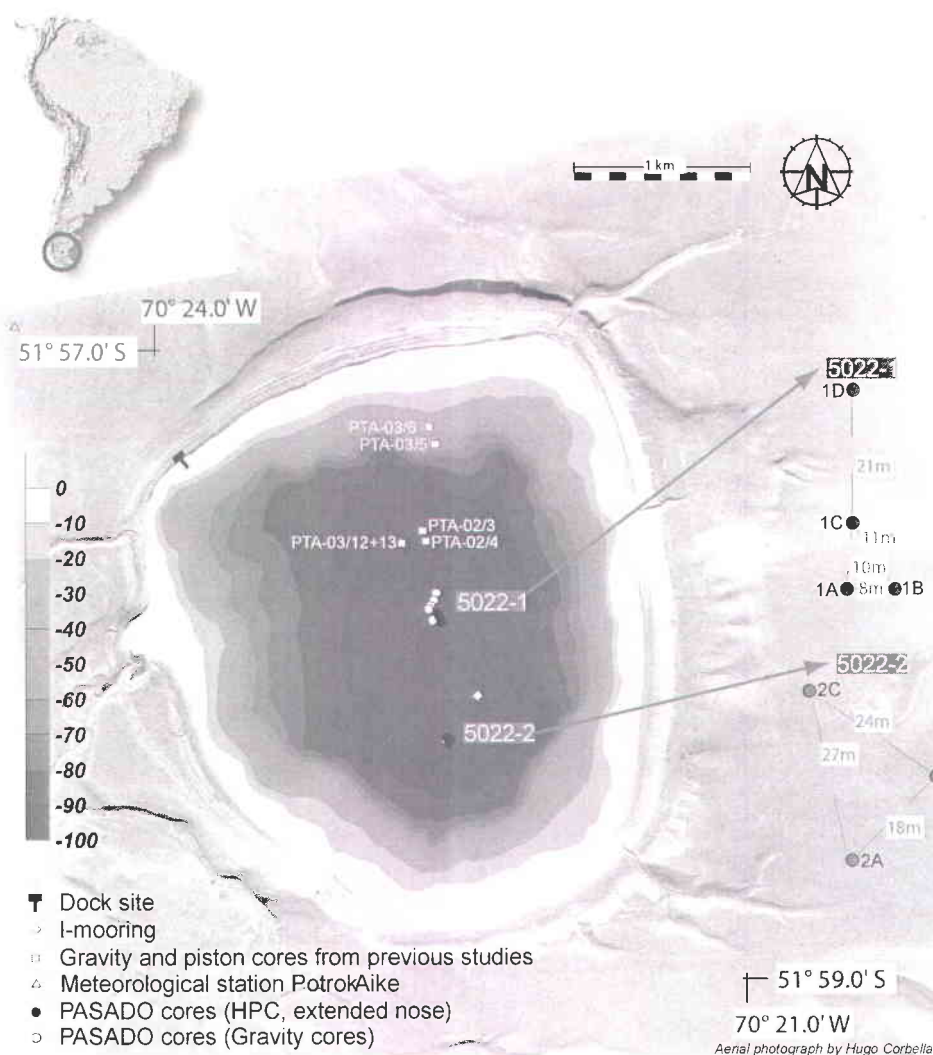


Figure 2.1: Location of Laguna Potrok Aike in southern Patagonia (blue circle on inset map of South America). Aerial photograph of the immediate catchment area of Laguna Potrok Aike (kindly provided by Hugo Corbella, Buenos Aires) and bathymetric map of the lake with indicated coring sites. Red dots indicate the positions of piston cores; orange dots mark the position of gravity cores. Lateral distance between coring positions of one site is between 8 and 24 m. (Ohlendorf et al., 2011)

2.3 Materials and methods

2.3.1 Field studies and composite sedimentary sequence

Lake drilling at Laguna Potrok Aike was conducted from August to November 2008 using the GLAD800 drilling system. Cores were mainly recovered using a hydraulic piston core system at two primary sites: 5022-1 (PTA 1) and 5022-2 (PTA 2) (Figure 2.1) (Ohlendorf et al., 2011).

Average core recovery was around 92.1 % in the hole site 5022-1 and 98.8 % in the hole site 5022-2. A total of 533 meters of cores were obtained reaching a maximum depth of 101.5 m blf (below lake floor) at the deepest location (Zolitschka et al., 2009a; Ohlendorf et al., 2011). A 106.9 m-long composite profile, later explained in meter composite depth (m cd), from site 5022-2 was constructed using the best sections of the tree holes (A,B and C) (Figure 2.1) by correlating stratigraphic markers and facies and magnetic susceptibility of each hole (Kliem et al., 2012). This profile is considered as the reference sedimentary sequence by scientists involved in the Potrok Aike Sediment Archive Drilling prOject (PASADO). Most of the sediments are made of silty clay/clayey silt or sand (Kliem et al., 2012; Zolitschka et al., 2009a). About 50 % of the entire composite sequence is redeposited (Kliem et al., 2012) and were removed from the composite sequence.

Slightly more than two meters were subsampled in high-resolution, thin sections and u-channels (see details below in part 3.2), from 16.303 to 14.058 m cd (from 15.59 to 10.48 ka cal. BP) and correspond to a partially laminated interval. These sediments are located 48 cm above a 1.5 m-thick interval consisting of alternations of (1) highly altered tephra of unknown origin, white layers of volcanoclastic laminations (cm-scale), and (2) brown laminations of fine sand with organic macroremains (cm-scale). These remains of aquatic macrophytes were already found and described in Haberzettl et al. (2007). The Reclús tephra (1 cm thick), deposited around 16 ka cal. BP ago (Kliem et al., 2012), is situated just at the top of this 1.5 m-thick interval, i.e. 20 cm below our sampled interval.

2.3.2 Methods

All subsampling operations were coordinated with the PASADO science team (Ohlendorf et al., 2011). Sediments were subsampled for thin-sections using aluminum slabs directly from the composite profile or from equivalent core sections (Francus and Asikainen, 2001). These slabs were freeze-dried and impregnated with Spurr's low velocity epoxy resin (Lamoureux, 1994), and thin-sections were prepared commercially. They were then scanned in natural and cross-polarized light using a flatbed transparency scanner (De Keyser, 1999, Lamoureux and Bollmann, 2004). Images retrieved in high-resolution (2400 dpi) were imported into image analysis software developed at INRS-ETE (Francus and Nobert, 2007) that allows the selection of regions of interest (ROI) from the flatbed scan images and the automated acquisition of SEM

images of those ROIs. Image analysis of backscattered electron (BSE) images of thin-sections involves the transformation of the initial grey-scale image into a black and white image marking out the sedimentary particles in their matrix (Francus, 1998). Then, the following measurements were made on each particle: center of gravity, area, length of major axis, and minor axis of the best fitting ellipse and angle of major axis with the horizontal. These measurements were then recorded in a spreadsheet for further processing (Table 2.1) (Francus and Karabanov, 2000) and the calculation of grain-size parameters (Francus et al. 2002). Details of the algorithms used here are available in annex 6-7. Initially, the software weights each particle by considering them as spherical quartz grains (Francus et al., 2002). Weight is calculated using the formula:

$$w = ((4/3) * \pi * ((D_0/2)^3)) * 2.65 \quad (2.1)$$

,with D_0 representing the apparent disk diameter. Then, particle weight is summed for each particle size class (Table 2.1) so that class percentages can be calculated. Finally, the sediment is classified according to the Krumbein and Sloss (1963).

The examination of BSE images revealed the presence of numerous micropumices. We proceeded with two different counting techniques, which are (1) manual detection of micropumices performed on BSE images and (2) measurement with image analysis (Francus, 2004) (annex 6-8). Because micropumices sometimes represent a large proportion of the sediment, they were sorted into three size categories. The three size fractions were defined and chosen in order to take into account the difficulty to detect them in SEM cross-sections when they were smaller than 10 μm , and to be able to be subsequently compared them with grain size results: between 10 and 20 μm (fine silt), between 20 and 63 μm (medium silt to coarse silt), and between 63 and 200 μm (sand) (modified from Wentworth (1922) by Krumbein and Sloss (1963)).

Table 2.1: Grain size results, with or without micropumices, extract from the image analysis software. n=number of particles, P%=total percentage of area of black pixels (representing all particles detected) per image. Particle size (µm): each particle size range and its weight (µg) associated per image. Micropumices (%): percentage of micropumices among all particles detected.

		IA1 (Figure 2.3A)		IA2 (Figure 2.3A)	
		with micropumices	without micropumices	with micropumices	without micropumices
n		765	739	1661	940
P%		9.446	8.47	32.761	17.206
particle size (µm)					
2.423 - 2.920		0	0	0	0
2.920 - 3.519		0	0	0	0
3.519 - 4.241		15595.845	15235.228	22604.272	13749.995
4.241 - 5.111		18442.661	18065.163	27573.769	16805.741
5.111 - 6.158		24715.816	24249.405	45456.795	25534.073
6.158 - 7.421		42634.015	42481.375	74166.548	43436.702
7.421 - 8.944		48919.027	44748.335	109660.789	56827.236
8.944 - 10.780		84744.175	82499.008	212826.22	111644.902
10.780 - 12.990		100070.15	88445.909	333008.326	182091.608
12.990 - 15.650		94682.106	97396.872	542091.705	282375.983
15.650 - 18.860		98742.516	102957.765	630415.157	381583.453
18.860 - 22.730		134712.246	140966.221	543035.155	312355.25
22.730 - 27.380		396186.424	345135.252	1167362.394	690559.947
27.380 - 33.000		384242.334	184280.941	1313125.718	642931.37
33.000 - 39.770		373390.995	369123.788	1414062.558	470743.142
39.770 - 47.930		393557.113	388270.455	1563340.26	838658.877
47.930 - 57.770		161557.694	0	1415943.477	1220551.665
57.770 - 69.620		402554.583	307073.893	1299911.426	1097461.932
69.620 - 83.900		1315369.583	1360918.122	3478764.48	1022495.704
83.900 - 101.100		0	0	1056758.108	0
101.10 - 121.800		0	0	0	0
percentage micropumices		3.4	0	43.4	0

The examination of BSE images also revealed the presence of *Phacotus lenticularis*, a green alga with a calcite lorica already described by Haberzettl et al. (2007). Only a qualitative estimation of its presence was performed: each BSE image was classified as *Phacotus lenticularis* absent (0), scarce (1) or abundant (2).

Several ROIs were selected to cover facies including *P. lenticularis*, sedimentary fraction from clay to sand and micropumices and were analysed using an Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) to qualitatively and semi-quantitatively characterize their chemical composition at the microscopic scale.

We used an ITRAX™ core scanner, with a molybdenum tube, that simultaneously acquires microdensity (radiography) and microgeochemical variations (XRF) of sediment cores using two separate X-ray detection systems (Croudace et al., 2006). The analysis is non-destructive. A resolution of 0.1 mm was conducted with an exposure time of 15 s. Voltage was 30 kV and current was 25 mA. Here, we analysed the u-channels sampled from the composite sections, which were taken for paleomagnetic analysis (Lisé-Pronovost et al., 2012). The numbers of counts for each element in each spectrum acquired for a specific depth interval was normalized by the total number of counts of that spectrum (expressed in keps, i.e. 1000 counts per second). "inc" is the incoherent scattering or Compton scattering and "coh" is the coherent or Rayleigh scattering. Rayleigh scattering is more important for samples containing elements with high Z number, Compton scattering is more important for samples containing elements with low Z number. Therefore, Inc/coh ratio is inversely proportional to the average atomic weight, and thus can be an indicator of the organic matter content, as demonstrated by Guyard et al. (2007) in Lake Bramant (French Alps), porosity and water content (Jenkins, 1999).

We used version 3 of the age model established by Kliem et al. (2012) for the last 16 ka cal. BP (Figure 2.2). Our sampling resolution and the accuracy of the model allows for a decadal resolution of our geochemical and microfacies analyses. Water Content (WC%) and the Total Organic Carbon (TOC%) measurements were achieved by GEOPOLAR group and belong to the PASADO Science Team (Fortin et al., 2012). Total organic carbon (TOC) samples were freeze-dried and ground using a mortar and pestle prior to the measurements. Concentrations of total carbon (TC) were determined by a CNS elemental analyzer (EuroEA). Samples for the measurement of TOC were pre-treated with 3 % and 20 % HCl at a temperature of 80 °C to remove carbonates and afterwards analysed by the same device. Water content was measured using standard volumes; a known volume of sample material was weighed, dried and reweighed. More specifically, volumetric samples were freeze dried in open vials for 45 hours under a vacuum of 1.1×10^{-1} mbar using a Lyovac GT2 freeze-dryer (Steris GmbH, Huerth, Germany) (Fortin et al., 2012). The WC was ascertained by subtracting the net from the gross weight. This was converted into percentages.

2.4 Results

2.4.1 General stratigraphy

The study interval is divided in three units (I, II, III), and four subunits (IP, IIa, IIb and IIc). These were arbitrarily established based on their geochemistry (significant variations in μ -XRF, TOC and WC), and their content in micropumices and *Phacotus lenticularis* occurrences Figure 2.3:

- Unit I from 16.303 to 15.580 m cd (15.59 – 13.64 ka cal. BP)
 - Subunit IP from 15.91 to 15.8 m cd (11 cm thick)
- Unit II from 15.580 to 14.740 m cd (13.64 – 11.64 ka cal. BP)
 - Subunit IIa from 15.52 to 15.38 m cd (14 cm thick)
 - Subunit IIb from 15.22 and 15.10 m cd (12 cm thick)
 - Subunit IIc from 14.97 and 14.80 m cd (17 cm thick)
- Unit III from 14.74 to 14.058 m cd (11.64 – 10.48 ka cal. BP).

Along this entire interval, sediment consists of very thin bedded to medium bedded, grain-supported, and angular to sub-rounded medium silt to fine sand. It is interrupted by a 6 cm thick bed of reworked sediments (4 cm reworked - 2 cm laminated – 2 cm reworked) in the middle of unit III (light grey lines R1 and R2 in Figure 2.3) that were omitted from analyses.

2.4.2 Sedimentary facies

2.4.2.1 *Micropumices*

Micropumices such as the ones described in Evans and Bradbury (2004) (Figure 2.4A, B) appear all along the core sections studied. Micropumices are abundant in Unit I: ten to 150 particles of these micropumices from 10 μ m to 150 μ m are present in each image (Figure 2.3D1). A peak is observed in subunit IP. In unit II, the amount of micropumices decreases but three peaks occur during subunit IIa, IIb and IIc in one or the other size fraction (Figure 2.3D1). In unit III, the number of micropumices continues to decrease steadily.

Percentage of black pixels corresponding to micropumices in all particles detected with the image analysis software varies from: 0.7 to 43.4 % of particles for unit I (average=11.8 %), with one peak during subunit IP; 0.3 to 15.2 % of particles for unit II (average=3.1 %), with three peaks during subunit IIa, IIb, and IIc; 0 to 4.5 % of the particles for unit III (average=0.6 %) (Figure 2.3D2).

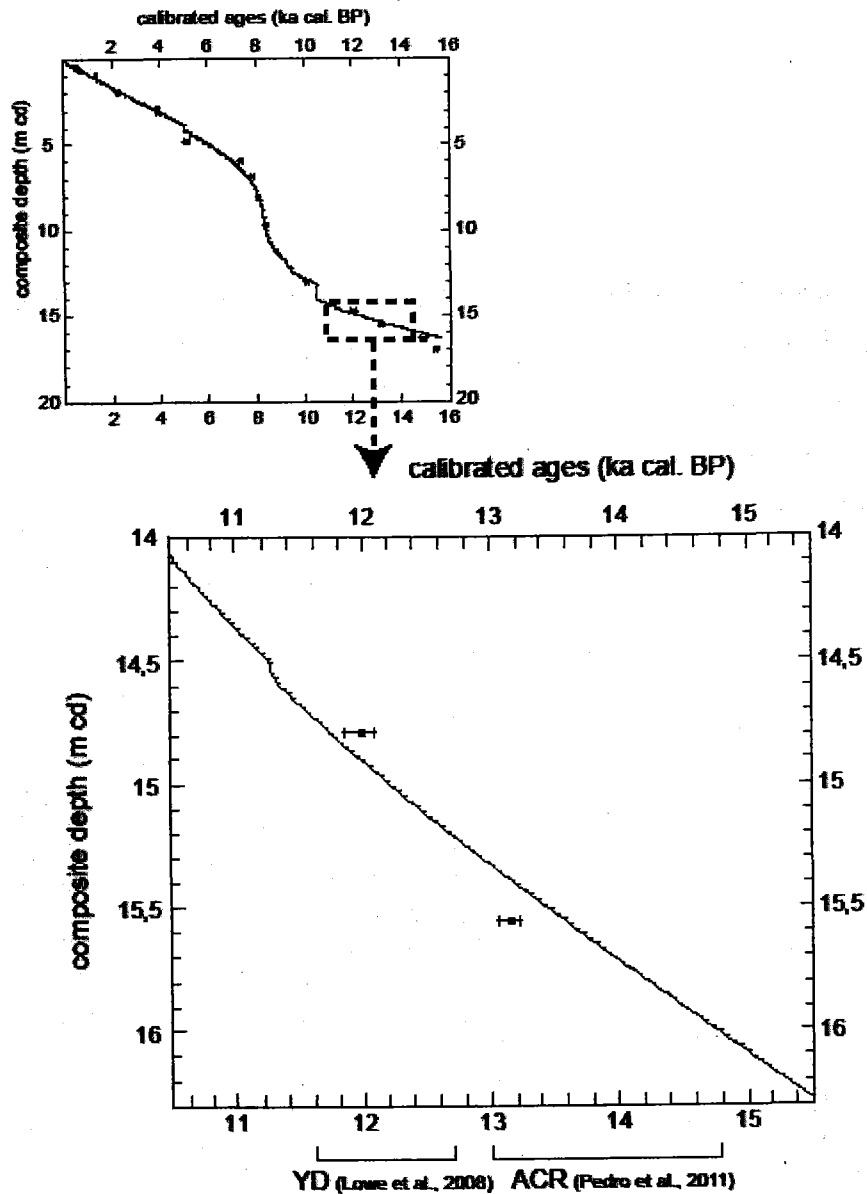


Figure 2.2: age model (A) for the last 16.3 ka cal. BP and (B) between 10.5 and 15.2 ka cal. BP, both developed by Kliem et al, 2012 (Modified from Jouve et al., 2012).

2.4.2.2 SEM and EDS

Figure 2.5A shows SEM-EDS maps for sediments in unit II. Silicium is found in micropumices and detrital particles between 10 μm and 150 μm . Silicium is not present in *Phacotus lenticularis*, which is found from 15.35 to 14.34 m cd, i.e. between 13 and 11 ka cal. BP. Titanium and Mn content is weak, while Fe content is more present in detrital particles but low in micropumices. In view 2 (unit I) micropumices are coloured in red to show an example of their high potential of concentration in sediments.

2.4.2.3 Image analysis

Image analysis of a SEM image of a facies poor in micropumices, 3.4 % only (Table 2.1), reveals that micropumices are mainly present in the medium to coarse silt fraction (Figure 2.6D). Figure 2.7A shows a similar view of a micropumices-rich facies from unit I (view 2 Figure 2.3). The SEM image (Figure 2.7A) reveals a matrix mainly composed of volcanic debris and glass splinters mostly represented by fragments of micropumices. Processed images B and C and corresponding particle-size plot better reveal the relative importance of micropumice: the sample with all particles has a mode in the sand fraction, while the one without micropumice is centered on coarse silts (Figure 2.7D).

2.4.3 Grain size

All three counted size fractions with micropumices (Figure 2.8A) display similar variations along the three units compared to counts excluding micropumices (Figure 2.8B). Correlations between each size fractions with and without micropumices are: $R^2=0.94$ for fine silts, $R^2=0.87$ for coarse silts and $R^2=0.88$ for fine sands. More specifically, the three fractions remain generally stable in unit I. In unit II, fine and coarse silts slightly decrease whereas fine sands slightly increase. In unit III, fine silts remain mostly stable, coarse silts generally increase while fine sands decrease.

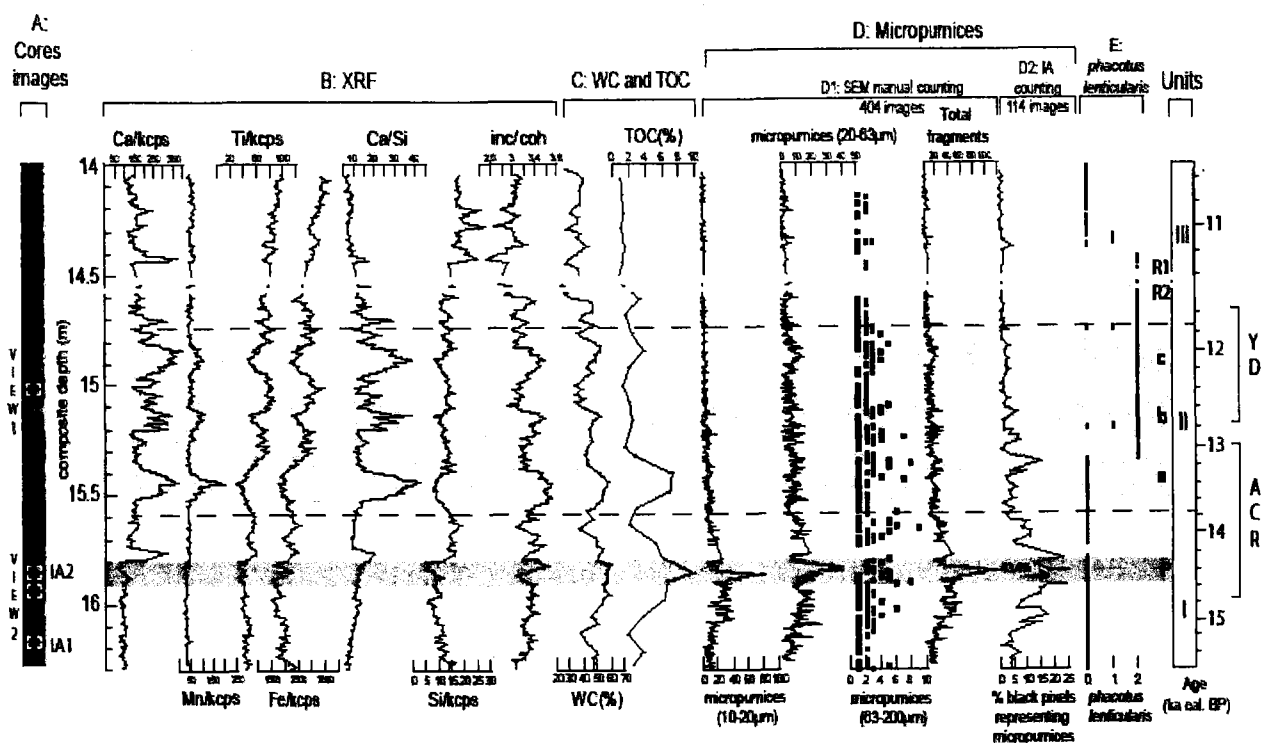


Figure 2.3: A: Sediment core photographs (source ICDP's Internal Data base), with the position of view 1 and 2 (SEM-EDS mapping image from Figures 2.5A and 2.5B respectively), and the position of IA1 and IA2 (SEM-BSE-images from Figures. 2.6A and 2.7A). B: μ -XRF results. Inc/coh ratio is related to TOC and WC. C: WC(%) and TOC(%). D: Occurrence of micropumices using (D1) SEM manual counting of micropumices performed on 404 BSE images; and (D2) image analysis (IA) grain-size measurements realized on 104 BSE images. E: Occurrence of *Phacotus lenticularis* according to 3 classes: absence (0), the scarcity (1) and the abundance (2). Units are arbitrary and are based on geochemistry and microfacies data. Age scale on the right was constructed from the age model (version 3) established by Kliem et al. (2012) (Figure 2.2). Light grey lines R1 and R2 represent the 4 and 2 cm thick beds of reworked sediments. Medium grey lines a, b and c: subunits in unit II. Dark grey line P: subunit in unit I representing the micropumices-rich interval. ACR and YD represent the Antarctic Cold Reversal and the Younger Dryas chronozones respectively.

2.4.4 Geochemistry

Calcium, Ti, Mn, Fe, and Si are the main elements detected here and that are further discussed in the frame of this study along with the inc/coh ratio (Figure 2.3B).

Along our 2.26 m cd-long section (Figure 2.3A), five discrete intervals have high Ca values, characterized by relative intensity three times more important than the average Ca intensity of the remaining interval (Figure 2.3B). They are located between: 15.80 and 15.73 m cd (7 cm thick) in unit I, 15.52 and 15.38 m cd (14 cm thick) in subunit IIa, 15.22 and 15.10 m cd

(12 cm thick) in subunit IIb, 14.97 and 14.80 m cd (17 cm thick) in subunit IIc and between 14.44 and 14.40 m cd (4 cm thick) in unit III.

Ca/Si show similar variability to that of Ca/kcps, except for unit I and III where it does not reveal any significant peak (Figure 2.3B).

Three peaks of Mn occur within unit II (Figure 2.3B). These are between: 15.52 and 15.38 m cd (14 cm thick) (subunit IIa), 15.18 and 15.10 m cd (8 cm thick) (subunit IIb), 14.90 and 14.80 m cd (10 cm thick) (subunit IIc). Variations in Fe content reveal different trends (Figure 2.3B): in unit I, it is relatively low and stable, and shows a general rise from the base of unit II to the end of unit III. However, in unit II, three drops appear between: 15.60 and 15.30 m cd (30 cm thick) (subunit IIa), 15.20 and 15.12 m cd (8 cm thick) (subunit IIb), 14.95 and 14.80 m cd (15 cm thick) (subunit IIc). During unit III, Fe content shows a steady increase.

Titanium values show similar variability to that of Fe, although the steady rise in unit III is gentler (Figure 2.3B).

In unit I (Figure 2.3B), the inc/coh ratio profile shows an increase until subunit IP, where it reaches its highest values. Thereafter, it decreases slightly until the onset of unit II. In that unit, signal generally drops but three peaks occur in subunits IIa, IIb and IIc. In unit III, signal continues to decrease with a slight ascent at the end (Figure 2.3B).

Total Organic Carbon values vary within the entire interval studied from 1 to 10 % in parallel with water content which is varying between 20 and 60 % (Figure 2.3C). At the base of unit I, TOC and WC are relatively low and increase to high values in subunit IP. In unit II, they display a general decrease with three peaks during subunit IIa, IIb, and IIc. Both of them show minimum values with a general decreasing trend in unit III (Figure 2.3C).

2.4.5 *Phacotus lenticularis*

Phacotus lenticularis is present from 15.35 to 14.34 m cd, i.e. between 13 and 11 ka cal. BP (Figure 2.3E). In this latter interval, *P. lenticularis* is mostly abundant (Figure 2.3E) in sediments, as we can observe on the Ca-mapping results in Figure 2.5A.

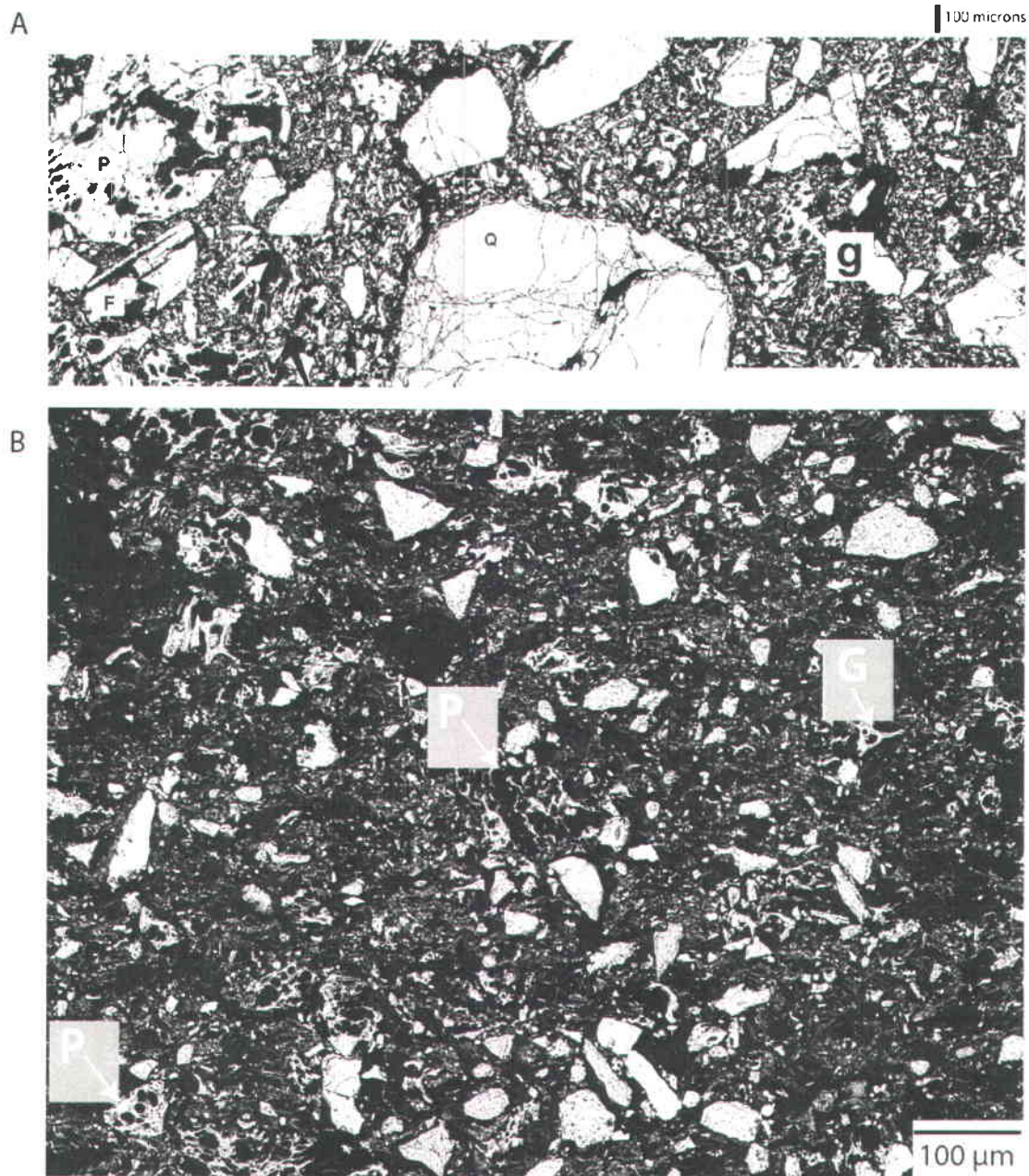


Figure 2.4: Comparison of SEM images from Evans and Bradbury (2004) and a SEM-BSE-image for micropumices characterization. A: Mosaic of backscattered scanning electron micrograph of nondeformed nonwelded tuff from the Horton Creek site. Large feldspar phenocrysts (F), vesiculated pumice lapilli (P), and quartz grains (Q) lie in a matrix of irregularly shaped glass shards and ash. Intragranular fractures in the quartz may be the result of rapid cooling from the caldera. Images acquired with 10 KV accelerating voltage (Evans and Bradbury, 2004).; B: Backscattered scanning electron image showing vesiculated micropumices (P) and irregular glass shards (G) at Potrok Aike.

2.5 Discussion

2.5.1 Micropumices

Micropumice is composed of highly microvesicular pyroclastic glass with very thin, translucent bubble walls of extrusive igneous rock. Image analysis and the assisted counting approach used here were helpful in making the counts easier and more reliable. However, it is likely that such micropumices identification and counting still contain a bias that is difficult to assess for both techniques, especially in unit I because the facies matrix was saturated by glass and micropumices. Nevertheless, without thin-section image analysis in this interval, it is likely that the significance of the volcanic material in these sediments would have been missed.

This discovery raised the question of a potential modification of chemical composition of the sediment by micropumices. Their composition shows low content in Ti and Fe, as demonstrated by the analysis of glass shards from tephras in Laguna Potrok Aike (Haberzettl et al., 2007) ($0.13 < \text{Ti} < 0.42$ %, $1.21 < \text{Fe} < 3.71$ % in Reclús tephra), and point to a felsic source from the Andes. Moreover, the ratios between Ti and Fe and between Si and Ti are constant in micropumices. In our entire interval, the more the micropumices content is decreasing, the less Si and Ti are correlated: in unit I $R^2=0.73$, in unit II $R^2=0.42$, and in unit III $R^2=0.05$ (Figure 2.9B). This points to a modulation effect by the micropumices. This is further supported by the increase of Ti and Fe from unit II to the end of unit III that is likely due the decrease in micropumices content (Figure 2.3B, D). Moreover, when micropumices content increases during subunits IIa, IIb, and IIc, Ti and Fe are decreasing as well.

2.5.2 XRF proxies

2.5.2.1 Calcium and manganese

To explain the variations in calcium and manganese in our sediment core, it is necessary to assess the different potential sources of these elements and processes affecting the deposition and preservation. Sources of calcium in lacustrine sediments at Laguna Potrok Aike, hence the primary source of Ca^{2+} into the lake water, could result from the weathering of basaltic rocks in the catchment area (Haberzettl et al., 2005). Lacustrine calcareous sediments can be formed as a

combination of five processes (Kelts and Hsü, 1978; Dean and Fouch, 1983): primary inorganic precipitation and sedimentation of carbonate minerals; inorganically precipitated carbonate (photosynthesis induced); biogenic carbonate; clastic input of allochthonous carbonates and/or post depositional changes or early diagenetic reactions producing carbonates.

In aquatic environments, manganese is mainly present as Mn(II) and Mn(IV). The transition from one form to another takes place by redox reactions which may be abiotic or of microbial origin. In case of a depletion of oxygen and nitrate, oxyhydroxides of manganese are reduced in freshwater sediment. Precipitates of reduced manganese can be found in the form of rhodochrosite (Friedl et al., 1997). Indeed, the chemistry of manganese is largely dependent on the pH value and redox potential, as Mn^{2+} mainly precipitates as MnCO_3 (rhodochrosite) (Koinig et al., 2003). The main chemical factors that determine the cycle of sedimentary manganese are the oxygen content of the water column, the oxygen penetration into sediment and organic carbon flux to the benthic zone. Manganese is very soluble with respect to most inorganic ions, but in certain environments, such as interstitial waters (Robbins and Callender, 1975), it is possible to exceed the solubility product of rhodochrosite, MnCO_3 .

Ca and Mn are well correlated during the Late Glacial interval described in this study with a coefficient of correlation $R^2=0.62$ (Figure 2.9A). In unit II, three peaks of Ca and Mn co-occur in subunits a, b, and c (Figure 2.3B). In this unit, Ca was interpreted as a *P. lenticularis* calcifications signal instead of autochthonous calcite precipitations (Haberzettl et al., 2007). Figure 2.5A shows how calcium is mostly present in *P. lenticularis*. The latter is a green alga which the lorica incorporates remarkable concentrations of CaCO_3 (Pocratsky, 1982; Steinberg and Klee, 1983; Giering et al., 1990b), and occurs only at water temperature $> 15.8^\circ\text{C}$ and preferentially in alkaline water, with a pH between 8.3-9.6 (Müller and Oti, 1981; Schlegel et al., 1998). In our records, maximum presence of *P. lenticularis* is between 15.34 and 14.44 m cd, i.e. 13 and 11.1 ka cal. BP (Figure 2.3E). *P. lenticularis* is not present during Ca and Mn peak in unit IIa (Figure 2.3B, E). It appears only at the end of the subunit IIa. To well understand the Ca and Mn signal during the subunit IIa, we have to consider all different CaCO_3 polymorphs detected until now. At Laguna Potrok Aike, these are: aragonitic shells of *Limnaea* sp., which are rare (Haberzettl et al., 2007), μm -sized calcite crystals, highly present during Holocene (Haberzettl et al., 2007), and ikaite (Oehlerich et al., 2012). The carbonate mineral ikaite, a calcium-carbonate hexahydrate ($\text{CaCO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$), was found in the whole water column of the lake (Oehlerich et al.,

2012) during austral winter 2008. The presence of ikaite is indicative of a low-temperature, anaerobic, organic-carbon-rich marine environment (Jansen et al., 1987). At Laguna Potrok Aike, different mechanisms were revealed (Oehlerich et al., 2012): during austral summer, because of high evaporation rates and polymictic conditions, the entire water body enriches in dissolved Ca^{2+} and CO_3^{2-} (Oehlerich et al., 2012). Authigenic precipitation of more stable anhydrous CaCO_3 is inhibited by an elevated Mg and phosphate concentration (Oehlerich et al., 2012). Ikaite, a metastable mineral phase, is known to precipitate only at temperatures close to the freezing point and unstable at temperatures above 4 °C (Larsen, 1994; Rickaby, 2006). It is rapidly decomposes at temperatures above 4 °C and under certain conditions becomes pseudomorphed in calcite by *in situ* redistribution of the calcium and carbonate ions (Shearman et al., 1989).

The SEM investigation shows that Ca is partially present as detrital particles (Figure 2.5A). Since Mn^{2+} mainly precipitates as MnCO_3 (rhodochrosite) and, since the most common products of biomineralization are calcium and/or manganese compounds and the deposition of silica in intra- or extraplasmatic organic matrices (Driessens and Verbeeck, 1990), it happens that Ca and Mn correlations could be linked to a MnCO_3 precipitation onto calcitic *P. lenticularis* lorica in a similar manner as reported by Boyle (1983) with foraminiferal shells in sediments where pore water Mn^{2+} concentrations rise above the solubility product of the solid phase. Yet, the study of Nuttin et al. (2012) seems to undermine this interpretation because their mineralogical analysis using XRD did not reveal any rhodochrosite. However, we still consider this interpretation because the lack of rhodochrosite might be only due to the low sampling resolution of Nuttin et al.'s XRD study: only one XRD sample on twelve corresponds to depths where Mn peaks are observed in our study interval.

Total organic carbon cannot be used as proxy of organic carbon pulse or redox conditions in sediment in unit I because too many micropumices are present and are probably biasing any paleoenvironmental reconstructions. However, in unit II, micropumices are less present (Figure 2.3D) and the TOC could reflect organic carbon pulse or redox conditions. Currently, at Laguna Potrok Aike, wind speed enforces polymictic conditions and water column is not stratified (Zolitschka et al., 2006).

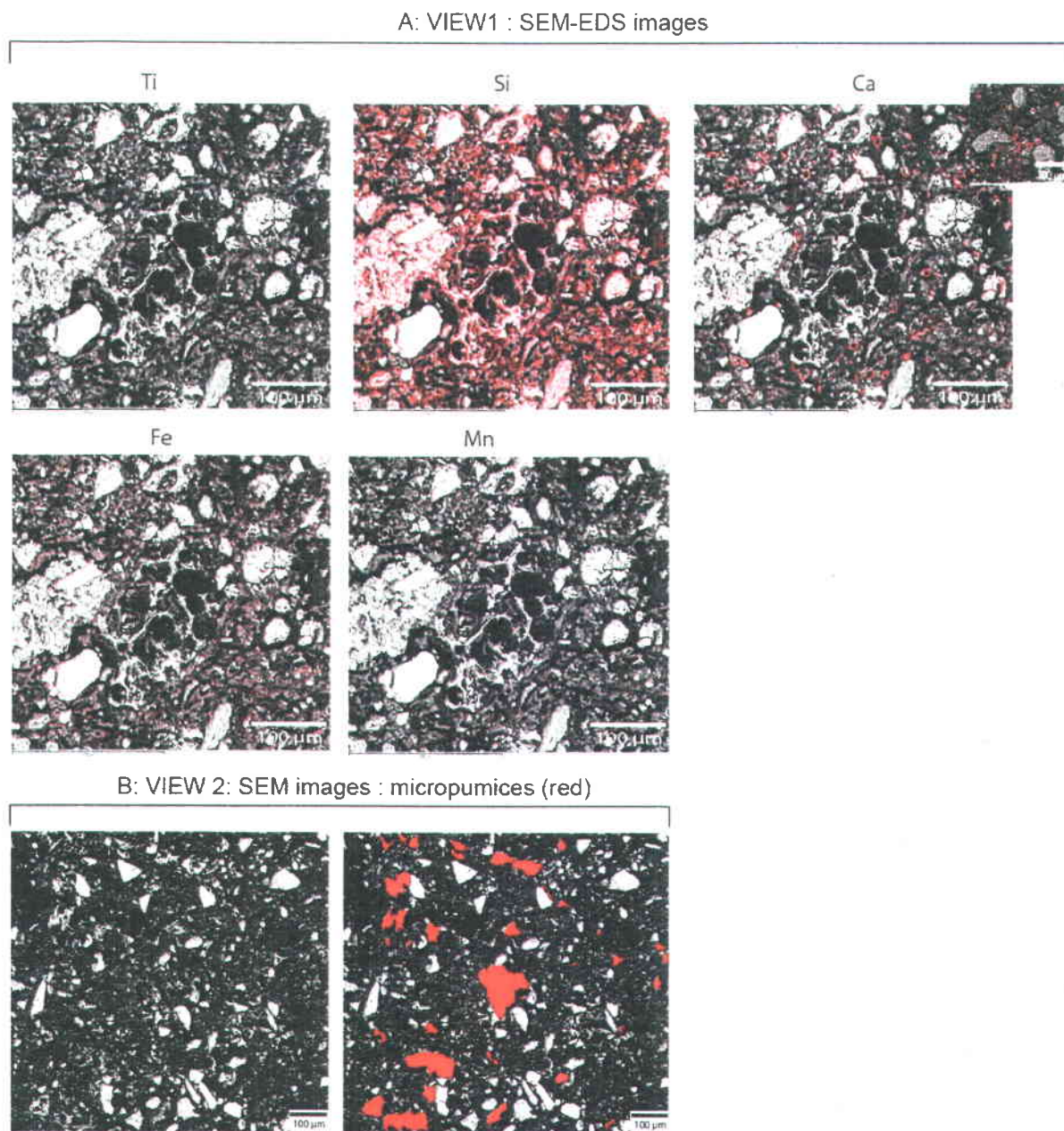


Figure 2.5: A: SEM-EDS maps for 5 elements from view 1 in Figure 2.3A. Red colour outlines the presence of each selected elements chosen on top of the BSE image. Red circles shapes “outline” *Phacotus lenticularis* on the Ca-map. B: SEM images (view 2 Figure 2.3A) with micropumices coloured in red manually.

Total organic carbon values are between 1 and 8 % at depth corresponding to Mn peaks. The potential explanation for the preservation of Mn peaks associated to early diagenesis processes in well ventilated conditions with organic carbon pulse is not defendable here. Indeed, in these conditions, almost all organic carbon has to be consumed to preserve Mn peak (Gobeil et

al., 2001) to such a degree that organic carbon should be between 0-0,5 % only. Another explanation might be considered for the preservation of Mn peaks: if TOC peaks (Figure 2.3C) correspond with micropumices' peaks (Figure 2.3D), maybe a part of the original TOC signal was trapped within micropumices and was thus not available to be consumed by benthic activity. However, the interval with highest content in micropumices in unit I does not reveal Ca or Mn peak (Figure 2.3B, D). Therefore, preservation of Mn peaks as diagenetic Mn-oxides associated to enrichment of dissolved Mn^{2+} at the oxic-anoxic boundary in anoxic conditions at the water/sediment interface is more plausible. Thus, high TOC would reveal the non-degradation of organic matter in anoxic conditions. Only oxygen depletion in the deep basin, together with bacterial breakdown of detrital organic matter, can, at the sediment/water interface and deeper down, lead to conditions in favor of diagenetic Mn-oxides.

Summarizing this discussion, we infer that the first Ca/Si peak in subunit IIa (Figure 2.3B) is either (1) derived from ikaite revealing colder conditions in the water column, either (2) represents primary inorganic precipitation indicating warmer conditions in the water column. The Ca/Si peaks during *P. lenticularis* occurrences, in subunits IIb and IIc, represent calcite precipitation on their lorica, in agreement with Haberzettl et al. (2007). Manganese would represent diagenetic Mn-oxides in a context of a low oxygenation in the deep basin in subunit IIa, IIb and IIc.

2.5.2.2 Titanium and iron

Titanium is generally used as an indicator of detrital input in lake sediment because it can reflect riverine clastic supply and by extension to determine paleohydrological variations. Demory et al. (2005) indeed demonstrated that Ti is released from Ti-bearing rocks by physical erosion (Cohen, 2003) and minerals containing Ti are not sensitive to chemical dissolution.

Concentrations in Ti and Fe oxides in rocks in the plateau-like basal lavas or volcanic rocks in the Pali Aike volcanic field (D'Orazio et al., 2000), and those of glass shards in Hudson, Mont Burney and Reclès type a and b tephras are really dissimilar. Titanium and Fe concentrations in micropumices are 2.4 to 23.1 and 1.4 to 7 times lower respectively, than in any rocks from the watershed. Iron and Ti are correlated along Late Glacial times with an $R^2=0.94$ (Figure 2.9A). This strong correlation between these two elements could be explained by two

factors: First, detrital particles are rich in Ti and Fe and/or second, micropumices are poor in Ti and Fe. SEM-EDS mapping (Figure 2.5A) clearly demonstrate how titanium and iron are supported by different phases. It seems that this correlation is mostly due to the constant concentrations of Ti and Fe in micropumices.

Our analysis therefore shows that Ti cannot be used as a paleohydrological indicator at Laguna Potrok Aike in the intervals where pumice or tephra are present.

It appears that the combined interpretation of Ca/Ti and Fe/Mn ratios in Haberzettl et al. (2007) needs to be re-evaluated in the light of the discovery of the micropumices and their chemical content. Concerning these ratios, another point might be considered. Indeed, based on the anti-correlation of these element ratios, Haberzettl et al. (2007) rationale was the following: if Ca/Ti represents autochthonous calcitic precipitation and/or *P. lenticularis* development, this ratio is related to lake level change (Haberzettl et al., 2007). The more the latter is high the more the lake level is low. Fe/Mn was interpreted as an indicator of paleoredox conditions, in so far as redox potential did not dropped below 100 mV. Haberzettl et al. (2007) concluded that a lake level drop (Ca/Ti increase) creates water mixing bringing oxygen in water-sediment interface (Fe/Mn decrease). These two ratios are still very well anti-correlated with an $R^2=0.61$ over our interval of study. However, the solubility of oxygen is greater in cold water than in warm water. According to the analyses of Zolitschka et al. (2006) between 2003 and 2005, water temperatures range from 4 and 14 °C during a year. If *P. lenticularis* occurrence reveals higher water temperature during 2000 years, oxygen supply in sediments could had been less important, as well as sediment oxygenation.

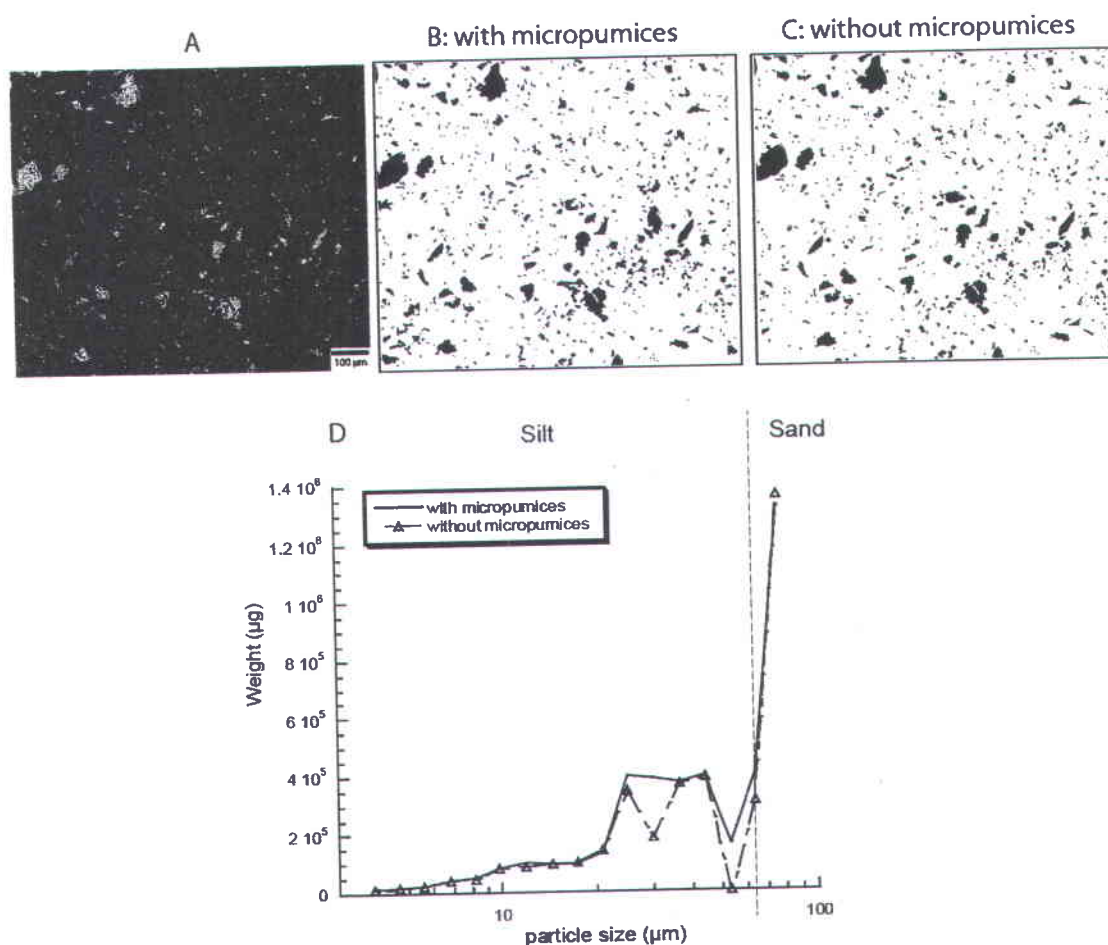


Figure 2.6: A: SEM-BSE-image (1024*768 pixels, pixel size=1 µm) from IA1 (see Figure 2.3A) analysed conserving micropumices (B) and removing micropumices (C). Black pixels representing micropumices were removed from the black and white image using software tools. D: the logarithmic scale grain size plot of images with and without micropumices.

Therefore, the Fe/Mn decrease interpreted as increased oxygenation of the water column due to a lake level drop concomitant to a temperature increase (*P. lenticularis* occurrence) might have been less pronounced because of the decrease of oxygen solubility of the water column. These complex geochemical interactions give rise to a caution notice about the use of Fe/Mn ratio as an indicator of paleoredox conditions. Other points about Ca/Ti versus Fe/Mn signals should be considered. First, if Ca is related to Mn, because of *P. lenticularis*, and if Fe is related to Ti, because they are both important components of detrital input, then Ca/Ti and Fe/Mn are correlated. In consequence, correlations between Ca/Ti and Fe/Mn ratios are chemically driven and do not reveal any paleoenvironmental link.

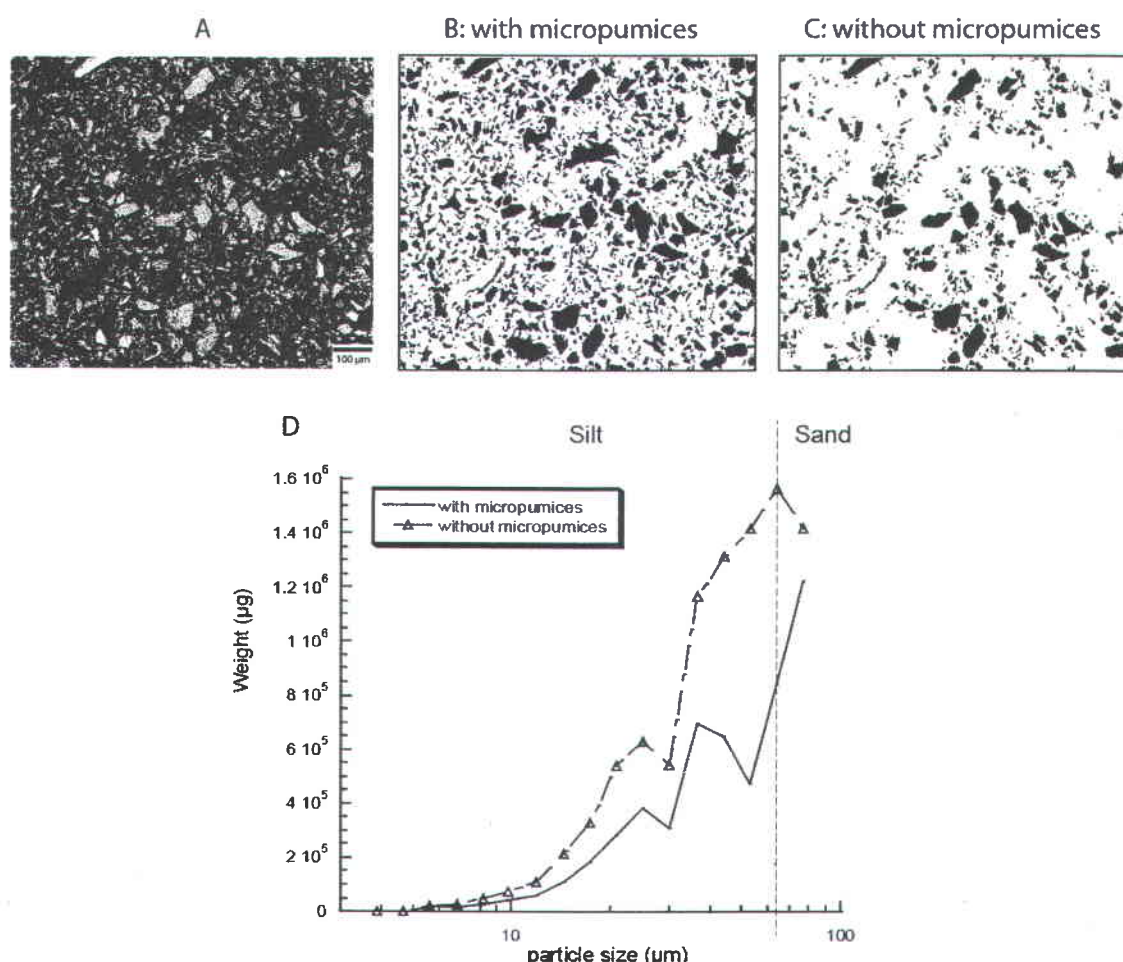


Figure 2.7: A: SEM-BSE image (1024*768 pixels, pixel size=1 µm) from IA2 (see Figure 2.3A) analysed conserving micropumices (B) and removing micropumices (C). Black pixels representing micropumices were removed from the black and white image using software tools. D: the logarithmic scale grain size plot of images with and without micropumices.

Second, we demonstrated previously that only oxygen depletion in the deep basin could explain manganese behaviour from the ACR to the end of the YD. In anoxic conditions, redox potential should have certainly dropped below 100 mV, as it has been suggested as possible by Haberzettl et al. (2007). In consequence, Fe/Mn ratio cannot reveal changes in paleoredox conditions because in anoxic conditions within the sediment, both Fe and Mn should have been solubilized.

2.5.3 Palaeoclimatological reconstruction

Ti and Fe are very likely biased by micropumice between 15.2 and 11.8 ka cal. BP and cannot be used as a paleohydrological or a paleowind intensity proxy during Late Glacial. Ti is certainly not appropriate as a paleohydrological proxy or normalizer for Ca content. However, Si appears to be less influenced by the presence of micropumices. Figure 2.5A shows that Ti is not abundant in sediments as well as in micropumices-rich intervals, contrary to Si, except in *P. lenticularis*-rich intervals. No correlation exists between Si and biogenic silica during the Late Glacial (Hahn et al., 2012), and mineralogical analysis attests 48 to 78 % of quartz for Late Glacial times (Nuttin et al., 2012) indicating Si is not influenced by biogenic silica contents. For these reasons, Si is more suited as an indicator of the detrital input than Ti in this interval, and thus, Ca/Si should be used as an indicator of water lake temperature variations. However, as explained in chapter 5.2.1, paleoenvironmental and paleoclimatic context cannot be inferred only from its variations. Indeed, it could reveal (1) warmer temperature in the water column, because of *P. lenticularis* or primary inorganic precipitation, or (2) colder temperature in the water column, because of calcite derived from ikaite.

During the Late Glacial, TOC and WC are systematically correlated with inc/coh and micropumices content (Figure 2.3B-D). Because of their vesicularity, micropumices can contain a large amount of organic carbon and water (Kitis et al., 2007). Therefore, it seems that interpretations derived from TOC, WC, and inc/coh need also to be considered cautiously in micropumices-rich intervals especially in unit I.

The grain-size of micropumices (Figure 2.8) seems to be identical to the rest of the sediment within each analysed sample and does not seem to affect the general particle size trend as revealed by the strong correlation between grain size conserving or removing micropumices. Therefore, it appears that these micropumices behave like any other detrital particles composing the sediment, and are brought within the lake by similar sedimentary processes, being incorporated in the material available for sedimentation within the watershed. The 1.5 meters of remobilized tephra and/or the Reclès eruption around 16 ka cal. BP have probably created an important deposit of micropumices around the lake, available for sedimentation by eolian or fluvial processes for at least 4000 years, according to our age model in Figure 2.2 (Kliem et al., 2012).

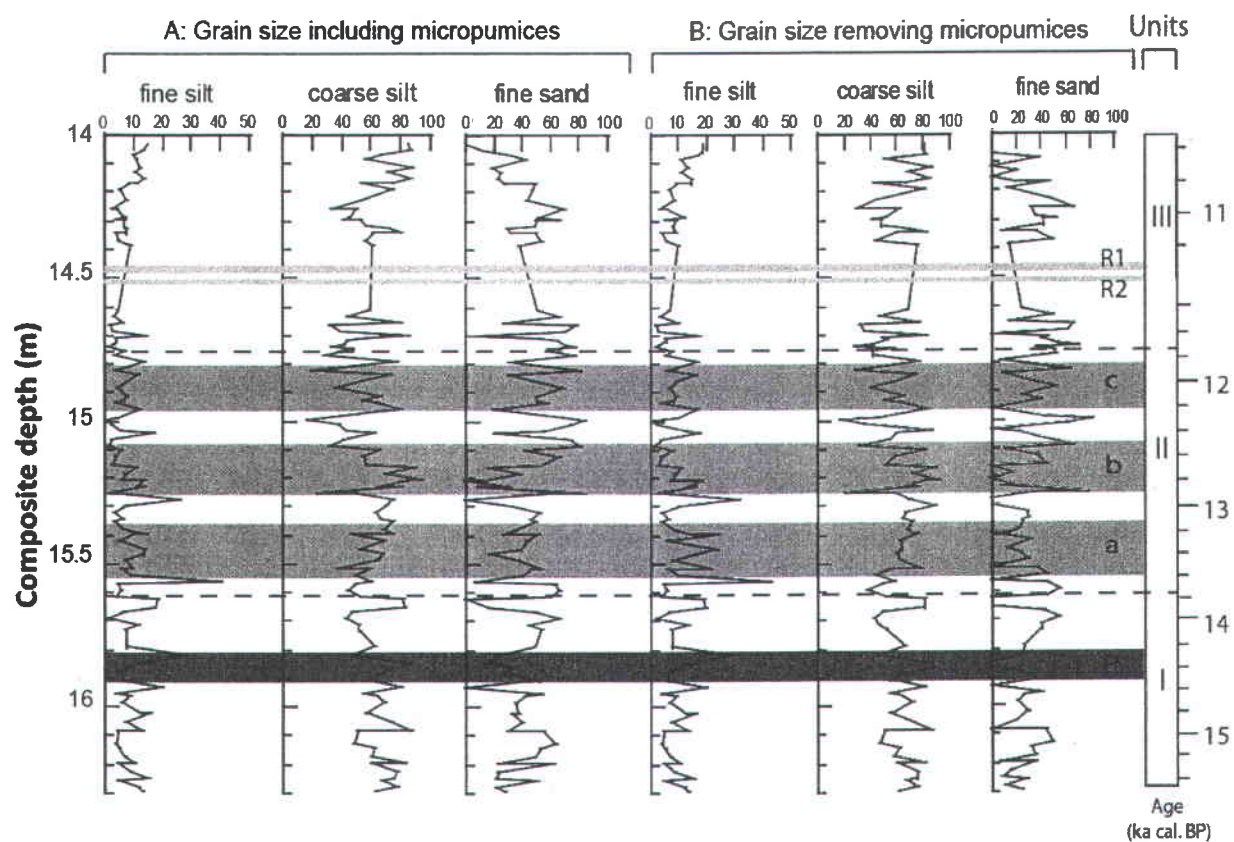


Figure 2.8: Grain size including (A) or removing (B) micropumices.

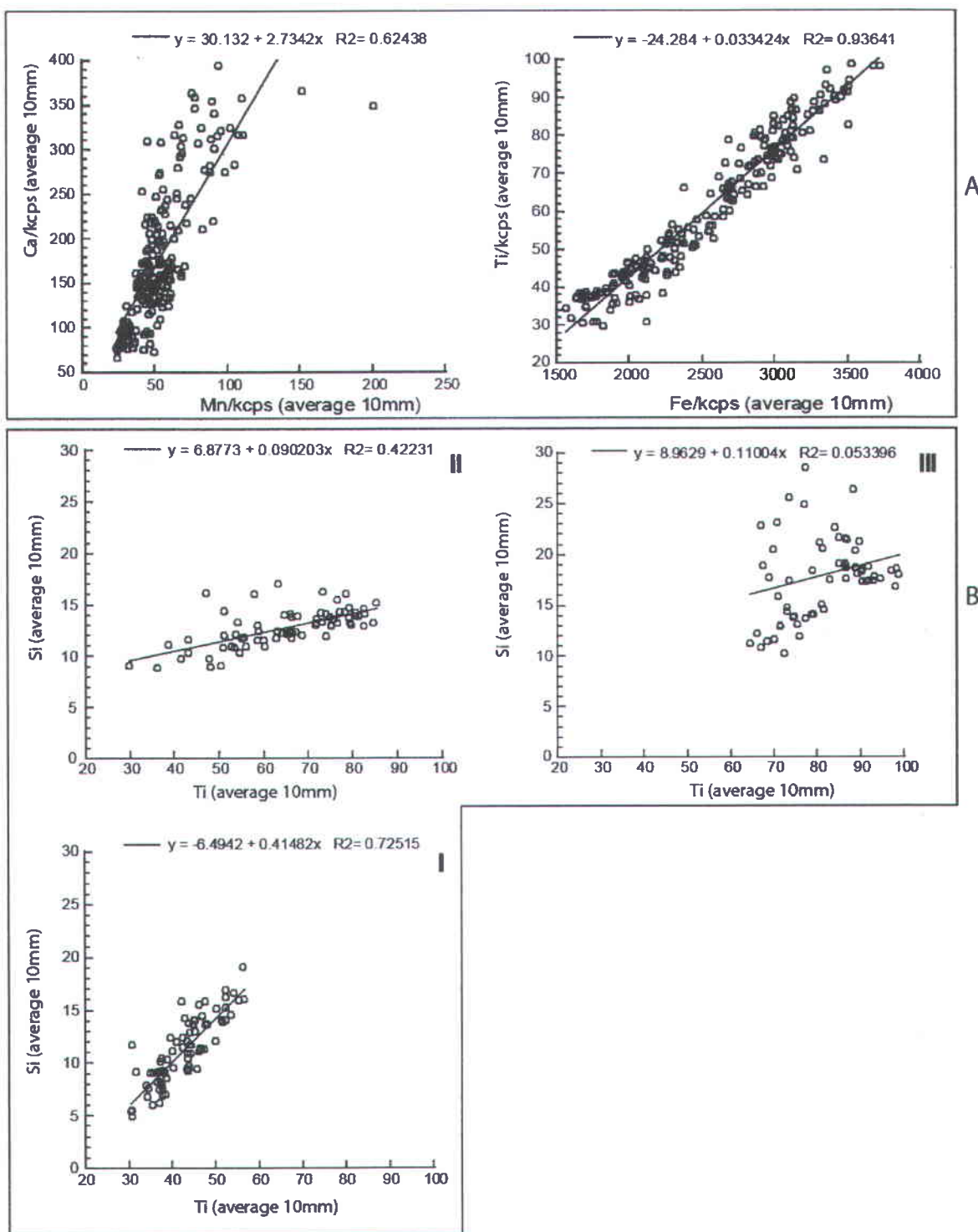


Figure 2.9: A: scatter plots for Ca/kcps versus Mn/kcps and Ti/kcps versus Fe/kcps. B: scatter plots for Ti and Si for each unit (I, II, III) characterized in Figure 2.3. Average 10mm: points plotted represent mean values for each element every 10mm.

2.5.4 Influence of micropumices on μ -XRF, TOC and WC

Sedimentological characterization outlined that it is difficult to interpret μ -XRF results before 13.8 ka cal. BP, in the Late Glacial interval, because too many micropumices are present.

Generally, proxies can be interpreted as follows: Ca/Si, Mn and TOC peaks reveal a lake water body mostly stratified from 13.6 to 11.1 ka cal. BP, i.e. from the ACR to the end of the YD. Without strong westerlies, overturning of the water column would be limited to the epilimnion, producing an, at least periodic, anoxic hypolimnion allowing for the preservation of Mn-oxides and organic matter within the sediment. In this environment, during the YD, temperature in the epilimnion should be sufficiently warm for *P. lenticularis* to grow. In consequence, our evidence suggest colder conditions during the ACR, and a mild YD with cool summers without strong westerlies.

During the Holocene, the lowest lake level seemed to have occurred between 8.7 and 7.3 ka cal. BP mainly because of strong westerlies (Haberzettl et al., 2007; Mayr et al., 2007). This driest period of the Holocene was not favourable for the growth of *P. lenticularis*, as well as any other dry period of the Holocene as already pointed out by Haberzettl et al. (2007). Hence, these intense evaporation periods mainly driven by wind intensity, were also responsible for intense mixing the Laguna Potrok Aike water column, hence preventing its stratification and to reach temperatures warm enough to allow *P. lenticularis* to grow.

Therefore, the presence of *P. lenticularis* cannot be interpreted only in terms of maximum temperature. Indeed, at high latitudes in the Southern South Hemisphere, summer temperatures were substantially lower during the Late Glacial compared to the Holocene, and especially since 2 ka cal. BP, as indicated by summer insolation reconstruction at 52° S (Laskar et al., 2004; McGlone et al., 2010). However, *P. lenticularis* only appears during the Late Glacial. The strong correlation between Ca and Mn, the presence of *P. lenticularis* and high TOC values testify of outstanding environmental conditions since the last 16 ka cal. BP with lower wind speed.

More specifically, during the ACR, the non- *P. lenticularis* Ca peak, which one could be derived from ikaite (Oehlerich et al., 2012), reveals colder conditions than during the Younger Dryas. Diatoms and chironomids results in Massafiero et al. (2012) also uncover colder conditions during ACR than during the YD. This is also in agreement with Moreno et al. (2009) that delivered evidence for a glacier readvance and a cold episode during the ACR in southern

Patagonia (50° S). McGlone et al. (2010) came to a similar conclusion when suggesting that seasonality decreased in the latter part of the Lateglacial and early Holocene, with summers substantially cooler than present. The hypothesis of a mild climate with an easterlies influence bringing more precipitation to Laguna Potrok Aike is preferentially considered. This is in agreement with atmospheric simulations developed by Pollock and Bush (2012). Their results attest to an influence of easterlies in the southern Patagonian steppe from the last glacial maximum until 9 ka cal. BP.

2.6 Conclusions

Our study revealed that the paleoenvironmental and paleoclimatic interpretation of μ -XRF profiles gains much when supported by thin-section and SEM-EDS analyses to characterize the sediments.

At Laguna Potrok Aike, the interpretation of Fe and Ti as paleohydrological or paleowind indicators appears to be complicated during Late Glacial because of too many micropumices (up to 43 % of particles between 4 and 100 μ m) that modify the geochemistry. The 1.5 meter thick remobilized tephra and/or the Reclús tephra situated below our interval created an important source of micropumices around the lake that were eventually incorporated within the sediment by regular wind or fluvial processes. However, Si content was not affected by micropumices and by biogenic silica and can be used as an indicator of the detritic input.

Paleoenvironmental and paleoclimatological interpretations derived from Ca/Si ratio, Mn, TOC and *Phacotus lenticularis* are consistent with those of other researchers involved in the SALSA and PASADO project and with the general pattern of climate evolution for southern South Hemisphere since the deglaciation developed by McGlone et al. (2010). We demonstrated that a lack of ventilation of the water column could explain preservation of manganese and Ca/Si peaks, *P. lenticularis* occurrence and high TOC values, from the ACR until the early Holocene, i.e. from 13.6 to 11.1 ka cal. BP. In Laguna Potrok Aike, the ACR chronozone was probably colder than the Younger Dryas chronozone.

Acknowledgments

This research was supported by the International Continental Scientific Drilling Program (ICDP) in the framework of the "Potrok Aike Maar Lake Sediment Archive Drilling Project" (PASADO). Funding for drilling was provided by the ICDP, the German Science Foundation (DFG), the Swiss National Funds (SNF), the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), the Swedish Vetenskapsradet (VR) and the University of Bremen. NSERC Special Research Opportunities (SRO) provided further support for a PhD fellowship to GJ and analytical expenses. We thank Charles Gobeil for his intellectual input about geochemical interpretations, and the members of INRS-ETE for the valuable comments. We also thank the staff of INTA Santa Cruz and Rio Dulce Catering as well as the Moreteau family and the DOSECC crew for their invaluable help in field logistics and drilling.

3 UNDERSTANDING THE HOLOCENE HISTORY OF LAGUNA POTROK AIKE, ARGENTINA, FROM ULTRA-HIGH RESOLUTION MULTI-PROXY STUDY.

Jouve Guillaume N.^{a,b,*}, Francus Pierre^{a,b}, De Coninck Arnaud S.^{a,b}, André Poirier^{b,c}
and the PASADO Science Team^d

^a *Centre Eau, Terre et Environnement, Institut National de la Recherche Scientifique, Québec, Québec, Canada G1K 9A9.*

^b *GEOTOP Research Center, Montréal, Québec, Canada H3C 3P8.*

^c *Université du Québec à Montréal, CP 8888 Succ. Centre-Ville, Montréal, Québec, Canada H3C 3P8*

^d *PASADO science team as listed at http://www.icdp-online.org/front_content.php?idcat=1494*

* corresponding author

Pour cet article, la totalité des analyses μ -XRF, MEB-EDS ont été faites par GJ, avec l'appui d'Arnaud DeConinck (ADC), et sous la direction de PF, à l'INRS-ETE. Les analyses d'images ont aussi été conduites par GJ à l'INRS-ETE. Les analyses DRX ont été également réalisées par GJ au GEOTOP (UQAM). GJ et André Poirier (AP) ont prélevé les échantillons de sables autour du littoral du lac pour les analyses EDS. GJ a élaboré les hypothèses, proposé des interprétations et écrit l'article. PF a conçu le projet de recherche et participé à la rédaction de l'article. Les co-auteurs nommés ci-dessus ont également participé au processus de correction du manuscrit. Le PASADO science team est constitué des chercheurs qui ont participé soit à la campagne de terrain d'automne 2008, soit aux opérations de sous-échantillonnage de juin 2009.

Résumé

Les sediments de la Laguna Potrok Aike, un lac de maar situé en Patagonie argentine dans la province de Santa Cruz en Argentine, ont été étudié au début de l'Holocène, vers 8,4 ka cal. BP. Cette période correspond au plus fort taux de sédimentation mesuré depuis 51 ka cal. BP. Celui-ci intervient après la mise en place du modèle climatique Holocène en Patagonie vers 9 ka cal. BP, qui se manifeste par une augmentation de l'intensité des vents d'ouest. Les analyses

microsédimentaires ont été réalisées sur 6 lames minces en utilisant la microfluorescence x, la diffraction x, la caractérisation au MEB-EDS et l'analyse d'image. Tout d'abord, nous avons démontré que les précipitations autochtones de calcite et monohydrocalcite (MHC) ont été responsables de l'augmentation du taux de sédimentation. Puis, les analyses MEB-EDS ont révélé la présence de calcite magnésienne de la taille des sables fins. Ces résultats permettent d'affirmer que la variabilité des apports détritiques ne peut être directement tirée d'analyses granulométrique sans une investigation précise de la nature des sédiments, elle-même supportée par de multiples analyses géochimiques.

Une diminution du niveau du lac, créant des conditions plus salines, a permis la précipitation de MHC dans la colonne d'eau. La préservation de cette forme hydratée et métastable de calcite est discutée dans cette étude. Un seul morphotype a été reconnu lors des épisodes de précipitations de calcite et MHC; au sein des sédiments de l'Holocène, la présence de MHC coïncide systématiquement avec des diminutions de calcite et des fortes valeurs de carbones organiques totaux. Ce qui soulève la possibilité que la MHC n'a pas pu recristalliser en calcite à cause de la présence de matières organiques. Par conséquent, la part de calcite dans les sédiments qui est dérivé de la MHC serait davantage liée à des apports importants de matières organiques, ou à des conditions permettant de la préserver, qu'à des variations de niveau du lac.

Keywords: μ -XRF, XRD, MEB-EDS, analyse d'image, calcite, monohydrocalcite.

Abstract

Sediments from a maar lake (Laguna Potrok Aike, Santa Cruz Province, Argentina) were investigated for the period around 8.4 ka cal. BP., corresponding to the beginning of the Holocene. This period corresponds to the highest sedimentation rate measured over the last 51 ka cal. BP in the Laguna Potrok Aike sediment record. This occurred after the initiation of the general Holocene climate pattern over Argentine Patagonia (9 ka cal. BP), resulting in stronger westerlies. Microsedimentological analyses were conducted on six thin sections using μ -XRF, XRD, SEM-EDS and image analyses. First, we provide strong evidence that both autochthonous calcite and monohydrocalcite (MHC) are responsible for this drastic increase in the sedimentation

rate. Then, SEM-EDS analyses allowed us to detect fine sands magnesium calcite. This attests that detrital input variability cannot be inferred from grain size analysis without a precise observation of microfacies supported by geochemical analysis.

A lake level drop and subsequent establishment of more saline conditions resulted in MHC precipitation within the water column. The preservation of this metastable hydrous calcite within the sediment is discussed in this study. Only one morphotype was recognized during both calcite and MHC occurrences; within the Holocene sediments, the presence of MHC always coincides with low calcite and high TOC deposition periods. This raises the possibility of a non-recrystallization of MHC into calcite because of the presence of organic matter. Therefore, the part of the calcite found in the sediments, derived from MHC, becomes an indicator of organic carbon pulse and/or organic carbon preserved in the sediments more than an indicator of lake level variations.

Keywords: μ -XRF, XRD, SEM-EDS, image analysis, calcite, monohydrocalcite.

3.1 Introduction

New technological developments allow the quick retrieval of very high-resolution geochemical data from lacustrine sediment cores (Francus, 1998; Croudace et al, 2006; Francus and Nobert, 2007) that are often used to infer past environmental conditions (Croudace et al., 2006) and past sedimentary processes (Guyard et al., 2007). However, a sediment's geochemical signature is the result of both autochthonous and allochthonous particle fluxes, which may be modified by various diagenetic effects. Therefore, sedimentary processes inferred from chemical analyses of sediments are often obscured. Microsedimentology, and specifically image analysis of thin sections, is currently one of the few tools allowing the discrimination between pre- and post-depositional processes affecting the geochemical signal (Jouve et al., 2012), hence providing a better interpretation of chemical analyses in terms of past environmental conditions.

This paper investigates how the geochemical signal of Ca retrieved by a X-ray microfluorescence scanner (XRF) can be better deciphered by the use of thin-sections, image analysis and an energy dispersive X-ray spectrometer (EDS), by applying these techniques on a sediment core retrieved at Laguna Potrok Aike (LPA), southern Argentina (Figure 3.1A), in the framework of a larger multidisciplinary project providing a wealth of measurements allowing for multiple cross-checking of the interpretation of the analysis from various disciplines.

Origins of calcium and calcite at LPA

Since 2002 with the DEKLIM project SALSA (South Argentinean Lake Sediment Archives and modeling), calcium occurrence in LPA sediments is of interest to many researchers because origins of calcium and calcite differ hugely from the Last Glacial to the Holocene (Haberzettl et al., 2007, 2009; Oehlerich et al., 2012; Jouve et al., 2012) This remained true during the current PASADO drilling project (Potrok Aike Sediment Archive Drilling prOject) of which this study is a part of.

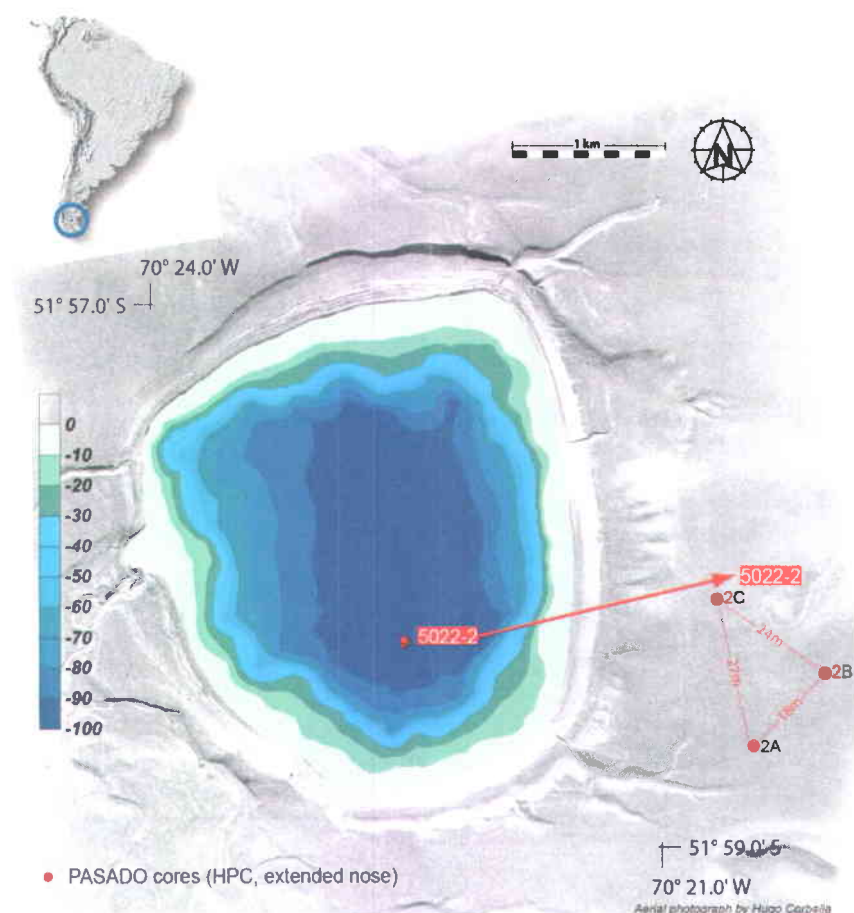


Figure 3.1: Location of Laguna Potrok Aike in southern Patagonia (blue circle on inset map of South America). Aerial photograph of the immediate catchment area of Laguna Potrok Aike (kindly provided by Hugo Corbella, Buenos Aires) and bathymetric map of the lake with indicated coring site 5022-2. Red dots indicate the positions of piston cores (modified from Ohlendorf et al., 2011).

Researchers have so far identified the following inputs of Ca to the sediments of LPA: (1) autochthonous precipitation of calcite (Haberzettl et al., 2007), (2) derived from ikaite ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), which is formed in the water column during winter (Oehlerich et al., 2012), or (3) precipitation on *Phacotus lenticularis* lorica, which were only detected during Late Glacial times (Haberzettl et al., 2007; Jouve et al., 2012), (4) monohydrocalcite (MHC), a metastable calcium carbonate hydrate of unknown origin (Haberzettl et al., 2007; Nuttin et al., 2012), and (5) coming from the basalt cliff at the southern shore (Kastner et al., 2010). Monohydrocalcite was first detected, at LPA, by Haberzettl et al. (2007). X-ray diffraction analyses for the entire 106.9 meters of core of the PASADO drilling project demonstrated that MHC does not appear before

8.4 ka cal. BP (Nuttin et al., 2012). Haberzettl et al. (2007) proposed that the initiation of MHC in the sediment record corresponds to the Mid Holocene climate optimum. In this paper, the authors discuss the highest sedimentation rate since the initiation of the deglaciation, and propose that a drastic lake level drop could have increased minerogenic input at the coring location. However, whether this high sedimentation rate came from autochthonous or allochthonous particles was not established. Until now, the Holocene MHC occurrences (Haberzettl et al., 2007; Nuttin et al., 2012), concomitant with a high sedimentation rate (Haberzettl et al., 2007; Kliem et al., 2012) and presence of the diatom *Cyclotella agassizensis* (Massaferro et al., 2012), suggest a lake-level low stand (and consequent increased in salinity) between 8.4 and 8.3 cal. ka BP. According to Mayr et al. (2007) and Pollock et Bush (2012), intensification of Southern Hemisphere westerlies leading to modern wind conditions started around 9 ka cal. BP. Intense westerlies, preventing precipitation from the Atlantic Ocean, would have caused a lake-level drop (Mayr et al., 2007), as it is suggested by a high concentration of Andean forest pollen taxa within these sediments.

Figure 3.2 presents recent studies of XRD (A1) (Nuttin et al., 2012) and XRF (B1) (Hahn et al., submitted) analyses for the entire sedimentary sequence. When one looks at the mineralogical content of the sediment for the entire composite sequence and more specifically of the Holocene sub-section, calcite (including MHC) shows the greatest mineralogical variations between pre- and -post 9 ka cal. BP sections (Nuttin et al., 2012). Near 10 mcd depth (8.4 ka cal. BP), Ca/Si ratios show the first of the maximum values reached since the last 51 ka cal. BP (Figure 3.2B1). Over the last 8.4 ka cal. BP, Ca/Si varies widely but never falls to zero and it shows its highest peaks during MHC occurrence (Figure 3.2B2).

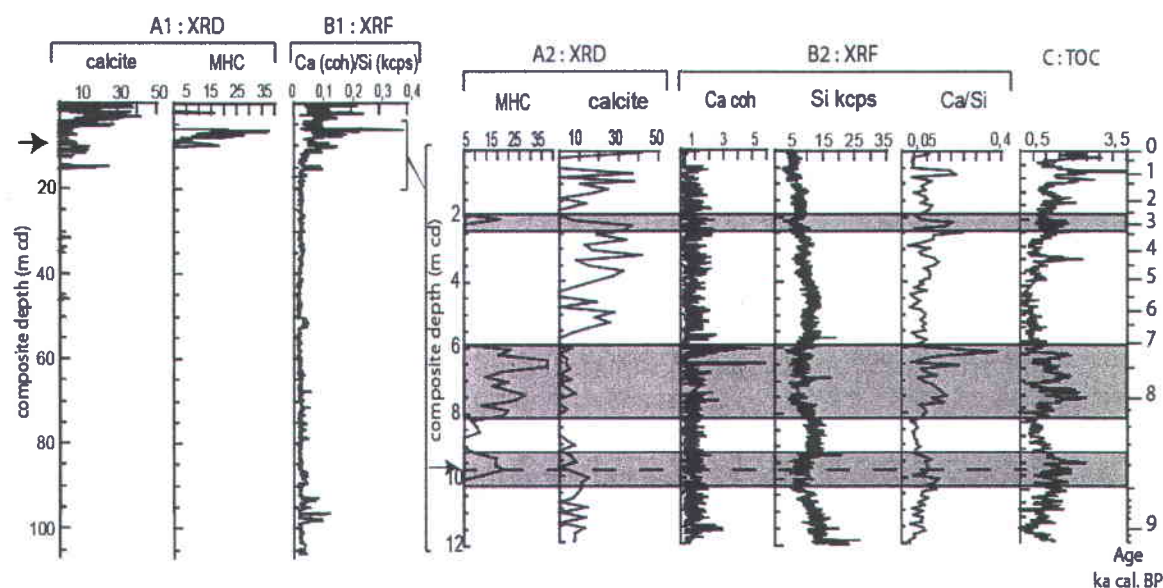


Figure 3.2: Mineralogical and geochemical composition of LPA. A1: percentages of calcite and monohydrocalcite estimated by XRD (from Nuttin et al., 2012); B1: Ca/Si ratio measured by μ -XRF (from Hahn et al., submitted); A1 and B1 are measurements for the entire composite sequence along a depth scale according to Kliem et al. (2012). A2: percentages of calcite and monohydrocalcite estimated by XRD for the Holocene (from Nuttin et al., 2012); B2: Calcium, Si and Ca/Si as measured by μ -XRF (from Hahn et al., submitted); C: Total Organic Carbon were achieved by GEOPOLAR group and belong to the PASADO Science Team (Fortin et al., 2012). A2, B2 and C are plotted for the last 9.2 ka. Age scale on the right was constructed from the age model version 3 established by Kliem et al. (2012) (Figure 3.3). Grey rectangular areas highlight presence of MHC during high TOC values.

Figure 3.2 also presents results of Total Organic Carbon (TOC) during the Holocene. We notice that every MHC occurrence coincide with high TOC values. Statistical analyses were conducted between the Ca/Si ratio and TOC, and revealed a linear correlation coefficient of about 0.55. Because the MHC is a rare metastable mineral in sediment and the Ca/Si ratio and TOC display similar variability along the Holocene, we put forward the working hypothesis of a relationship between the presence of MHC and organic matter content.

Hence, this paper focuses on the cause of the increase in sedimentation rate in LPA that corresponds to the first MHC occurrence. Indeed, a detailed analysis of each facies in terms of grain size and chemical content allowed us to identify the part of sediment directly coming from (1) detrital particles, essentially quartz (Nuttin et al., 2012), and (2) autochthonous calcite and MHC precipitation. Moreover, morphological differences between calcite and MHC grains enabled us to revisit interpretations from the MHC signal for the Holocene sediments. In this study, we will use the terminology of autochthonous instead of endogenic or authigenic (or

diagenetic) because we cannot reach that level of precision about the material's origin from our dataset.

3.2 Regional settings

Laguna Potrok Aike is situated in the Pali Aike Volcanic Field in Argentine Patagonia (Figure 3.1). It is a maar, resulting from a phreatomagmatic eruption, dated around 0.77 ± 0.24 Ma by Ar/Ar (Zolitschka et al., 2006). Laguna Potrok Aike is a nearly circular lake and has a maximum diameter of 3470 meters. Its watershed has an area close to 200 km^2 . Precipitations are low, $< 300 \text{ mm.a}^{-1}$ (Mayr et al., 2007) and are supporting a steppic vegetation around the lake. Because neither inflow nor outflow currently exists, lake level is mainly controlled by the evaporation/precipitation ratio. Thus, high lake level appears during wet years and vice versa (Haberzettl et al., 2005). Nowadays, west winds dominate around LPA and they can reach monthly average speed about 9 m.s^{-1} at the beginning of the summer (Endlicher, 1993). Higher westerlies bring low precipitation because of the Andes' rain shadow effect. Easterlies bring more precipitation from the Atlantic Ocean (Mayr et al., 2007).

3.3 Material and methods

3.3.1 General composition of sediment

From August to November 2008, two primary sites were drilled: (1) 5022-1 (PTA 1) and (2) 5022-2 (PTA 2) (Ohlendorf et al., 2011) (Figure 3.1). Drilling campaign was conducted with the GLAD800 drilling system using a hydraulic piston core. 98.8 % in the whole sequence 5022-2 was recovered. Silty clay/clayey silt and sand represent a major part of sediment (Zolitschka et al., 2009a). 106.9 meters of composite profile was constructed from site 2 (Figure 3.1). Correlations were done considering stratigraphic markers, facies and magnetic susceptibility (Kliem et al., 2012). This profile is considered to be the local reference sedimentary sequence by scientists involved in the PASADO project (Ohlendorf et al., 2011). This paper uses the age

model constructed by Kliem et al. (2012), and Figure 3.3 presents a simplified close-up of this model for better readability.

Mineralogical content of sediments for the entire composite sequence is characterized by quartz (58 %), feldspar (18 %), smectite-chlorite (7 %), kaolinite-chlorite (7 %), calcite (including MHC) (4 %), mica (4 %), pyroxene (1 %) and amphibole (1 %) (Nuttin et al., 2012). Mineralogical content of sediments during Holocene is characterized by quartz (54 %), feldspar (16 %), smectite-chlorite (8 %), kaolinite-chlorite (2 %), calcite (including MHC) (15 %), mica (2 %) and pyroxene (2 %) (Nuttin et al., 2012).



Figure 3.3: Age model for the last 16.3 ka cal. BP, corresponding to the first 19 meters composite depth, developed by Kliem et al. (2012). Note the increase in sedimentation rate between 9 and 8 ka cal. BP.

3.3.2 Methods

Sediments were subsampled with aluminum slabs using a “cheese-cutter style” tool (Francus and Asikainen, 2001) from the composite sequence. Then, slabs were freeze dried and impregnated with Spurr’s low velocity epoxy resin (Lamoureux, 1994), before being prepared as

thin-sections by a commercial lab. Tagged Image File Format (Tiff) images were retrieved in high-resolution -2400 dots per inch (dpi)- using a flatbed transparency scanner under natural and cross-polarized light (De Keyser, 1999, Lamoureux and Bollmann 2004). Next, they were imported and observed by image analysis software developed at INRS-ETE (Francus and Nobert, 2007). The software allows the selection of regions of interest (ROI) within the thin-sections, and related to a scanning electron microscope (Model: Carl Zeiss EVO® 50 smart SEM), it allows the automatic acquisition of backscattered electron (BSE) images of those ROIs. When images were of particular interest, we performed EDS analyses with an INCAx-sight EDS Detectors (Oxford Instruments). Then, the original grey-scale BSE image is transformed into a black and white image revealing the sedimentary particles in their matrix (Francus, 1998). Afterwards, measurements of area, center of gravity, length of major axis, and minor axis of the best fitting ellipse and angle of major axis with the horizontal can be made on each particle. These measurements were then saved in a spreadsheet for further processing (Francus and Karabanov, 2000). Details of the algorithms used in this study are available in annexe 6-7 (Jouve et al., 2012). The software weights each particle by assuming they are spherical quartz grains (Francus et al., 2002) by using the following formula:

$$((4/3)*\pi*((D_0/2)^3))*2.65 \quad (3.1)$$

with D_0 being the apparent disk diameter.

Particle weight is then summed for each particle size class. Classe percentages can be calculated. At the end, the sediment is classified according to Krumbein and Sloss (1963).

An ITRAX™ core scanner (Cox Analytical system, Sweden) with a molybdenum tube was used to acquire microgeochemical variations by X-ray microfluorescence scanning (μ -XRF) of sediment cores (Croudace et al., 2006). These non-destructive and high-resolution analyses (100 μ m) were performed on u-channels from the composite sedimentary sequence. The exposure time was 15 s, voltage 30 kV and current 25 mA resulting to 8000 – 9000 counts per second. Even if several elements were detected, only silicon and calcium measurements are presented in this paper. The numbers of counts for silicon in each 100 μ m interval spectrum was normalized by the total number of counts of that spectrum (expressed in cps, i.e. counts per second), while the numbers of counts for calcium in each spectrum was normalized by number of counts produced by coherent scattering (coh). The difference in normalization was necessary for

laboratory intercomparison purposes (Hahn et al., submitted). μ -XRF results are averaged every 1mm for a better readability, and plotted with dotted grey lines representing average values. Peaks are defined considering the average values for the entire section.

Additional XRD analyses were made on 17 discrete samples along the interval studied. Samples were freeze dried and homogenized in an agate mortar. Then, they were compacted on a circular slide using the back-side technique (i.e., as a non-oriented minerals powder) (Last, 2001). Sediment was scanned using a Siemens D5000™ diffractometer of CoK α 1, 2 X-radiations ($\lambda=1.76896$) and a Si detector between 2° and 45° 2 θ angles. *Diffraclus* EVA™ software enabled the determination of proportions of elements (relative and semi-quantitative analysis) by identification of peaks and relative intensity measurements of their X-ray patterns. Bragg's law (Last, 2001; Moore and Reynolds, 1997; Thorez, 2003) determines each peak position and, based on mineral peak maximum intensities (i.e., peak heights in counts per second) estimation of the relative abundance of elements is obtained and normalized to 100 %.

Sand samples were collected during a mission in February 2011 by directly sampling the top of the paleoshorelines around the lake. We sieved these samples and SEM-EDS analyses were conducted for the fraction smaller than 54 μ m.

3.4 Results

3.4.1 General stratigraphy

According to the nomenclature of Schnurrenberger et al. (2003), sediments are mostly medium bedded fine silt to fine sand within the interval of interest to this paper. Thin-section observations reveal grain-supported facies with rounded to sub-angular grains.

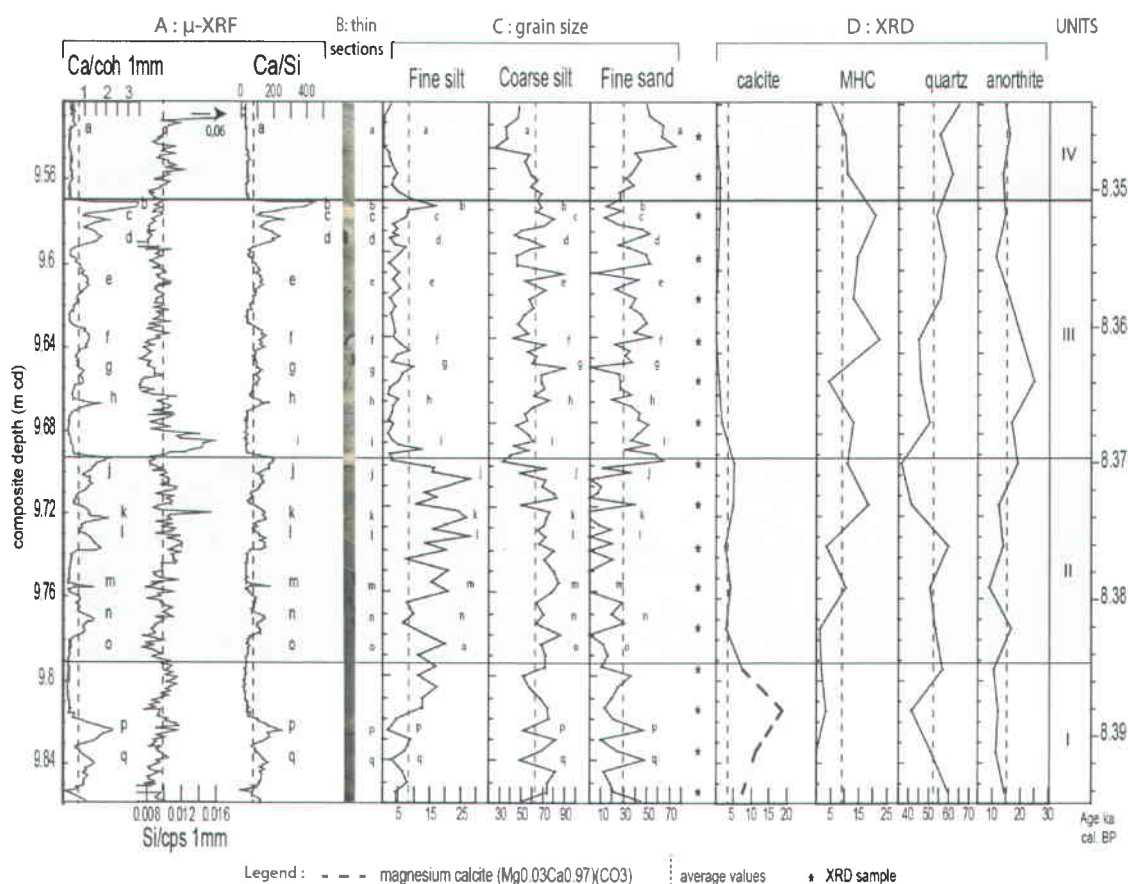


Figure 3.4: High resolution analyses for interval of interest (9.86-9.52 m depth). A: μ -XRF analyses. $(Ca/coh)/(Si/kcps)$ was simplified to Ca/Si . B: Images of thin-sections in cross-polarized light cropped and adjusted to core depth. C: grain-size measurements realized on 92 BSE images. D: semi-quantitative abundance of calcite ($CaCO_3$), MHC ($CaCO_3 \cdot H_2O$), quartz (SiO_2) and anorthite ($(Ca,Na)(Si,Al)_4O_8$) estimated by XRD analyses. Stars to the left of XRD plots indicate the position of the 17 XRD samples. Lower case letters (from a to q) indicate the location of each ROI (from a to q) used for image analysis. Units are represented by horizontal dark and light grey stripes. Age scale on the right was inferred from the age model established by Kliem et al. (2012) (Figure 3.3). Dotted grey vertical lines placed on all graphics represent average values for the entire interval studied.

According to Oehlerich et al. (2009), all crystal forms detected in this study neither show a shape typical for ikaite pseudomorphs nor calcite crystals typical for ikaite transformed to calcite. Therefore, we do not consider the possibility of an ikaite origin for both calcite and MHC for the entire interval under study here.

In this study, four units were arbitrary determined based on their geochemical, mineralogical and grain-size properties as follows: Unit I from 9.86 to 9.79 m cd (8 395 – 8 385 ka cal. BP), unit II from 9.79 to 9.69 m cd (8 385 – 8 370 ka cal. BP), unit III from 9.69 to 9.57 m

cd (8 370 – 8 351 ka cal. BP), and unit IV from 9.57 to 9.52 m cd (8 351 – 8 345 ka cal. BP) (Figure 3.4). Along these units, 17 ROIs were characterized and their depths are available on Figure 3.4.

3.4.2 XRD

Generally, four groups of minerals, detailed below with their average values of our interval under study here in parenthesis, were detected for the entire interval studied here (Figure 3.4D):

- Carbonates (12.9 %):
 - Calcite (3.7 %)
 - Monohydrocalcite (9.2 %)
- Silicates (81.9 %):
 - Quartz (52.4 %)
 - Anorthite, calco-sodic feldspar (15.1%)
 - Muscovite (14.4 %)
- Clays (5.2 %):
 - Clinocllore, from chlorite group (5.2 %)

Calcite is mainly present as magnesium calcite ($\text{Mg}_{0.03}\text{Ca}_{0.97}$) in unit I (Figure 3.4D), reaching its maximum at 18.7 %. In unit II, it is quite stable with values around the average. In units III and IV, values dropped between 0 and 1 % (Figure 3.4D).

Monohydrocalcite is not present before the middle of the unit I (Figure 3.4D). From the middle to the end of this unit, it displays maximum values of 3.3 %. In unit II, MHC generally increases and reaches 18.4 %. In unit III, MHC shows its highest values of the entire interval, especially from the middle to the end of the unit, where it displays values of up to 22.3 %. In unit IV, MHC decreases continuously until its value goes down below average at the end of the unit (Figure 3.4D).

Quartz is present all along the studied interval (Figure 3.4D). In unit I, values vary around the average, with a drop of 41.3 % in the middle of the unit. In unit II, abundance remain quite stable and near the average of 52.4 %, with a drop to 36.3 % at the end of the unit representing the lowest value of the entire interval. Quartz generally increases again along units III and IV (Figure 3.4D).

Throughout units I and II, anorthite generally displays stable values under the average (Figure 3.4D). At the end of unit II, it starts to increase and reaches its highest peak (25 %) around the middle of unit III. It then decreases at the end of unit III with values around the average of 15.1 % and remains stable until the end of unit IV (Figure 3.4D).

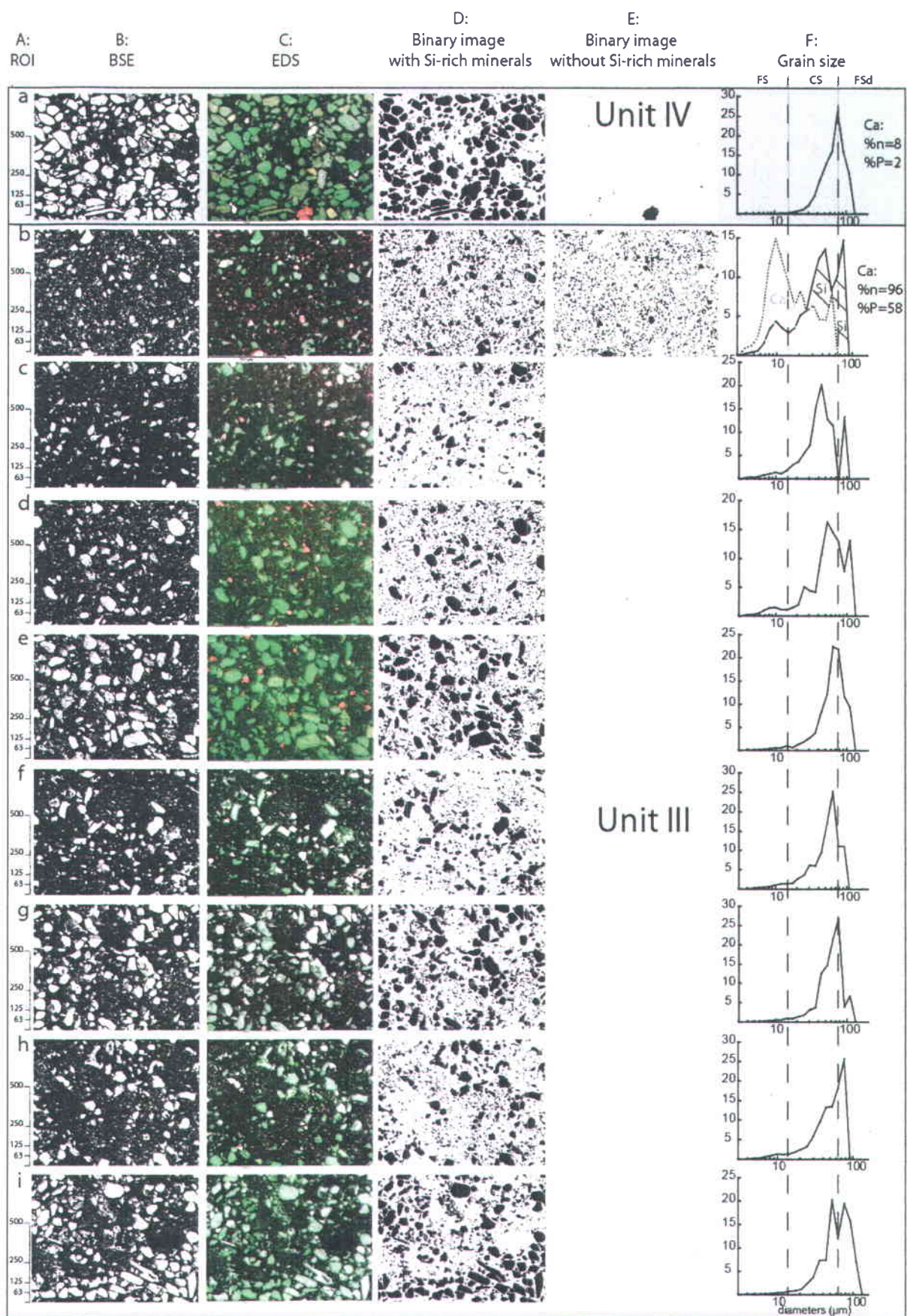
Muscovite and clinocllore do not vary significantly, and do not contain enough silicium to modify the interpretations of this study. Consequently, we decided to not plot them in Figure 3.4.

3.4.3 μ -XRF

XRD analyses attest to three minerals containing Ca that can be related to Ca/coh peaks: calcite, MHC and anorthite (Figure 3.4A, D). The calco-sodic feldspar anorthite ((Ca,Na)(Si,Al)₄O₈) probably comes from the Hudson tephra (Haberzettl et al., 2007) deposited around 8.4 ka cal. BP (Kliem et al., 2012), just before the interval considered in this study (30 cm below). As anorthite contains both Ca and Si, we used the (Ca/coh)/(Si/kcps) ratio as a proxy of autochthonous calcite and MHC. Thereafter, this ratio will be shortened to Ca/Si to lighten the text.

In this section, ROIs corresponding to peaks are bracketed. Over the entire interval, fourteen Ca/coh and Ca/Si peaks occur (Figure 3.4A): 2 in unit I (q,p), 5 in unit II (n,m,l,k,j), 7 in unit III (h,g,f,e,d,c,b), 0 in unit IV.

As for Si/kcps (Figure 3.4A), it remains near the average values in unit I and II. In unit III, a peak is observed at the beginning of the unit (i), but in general, values are less than average. In unit IV, it displays variations near the average values at the beginning, and a peak at the end of the unit (a).



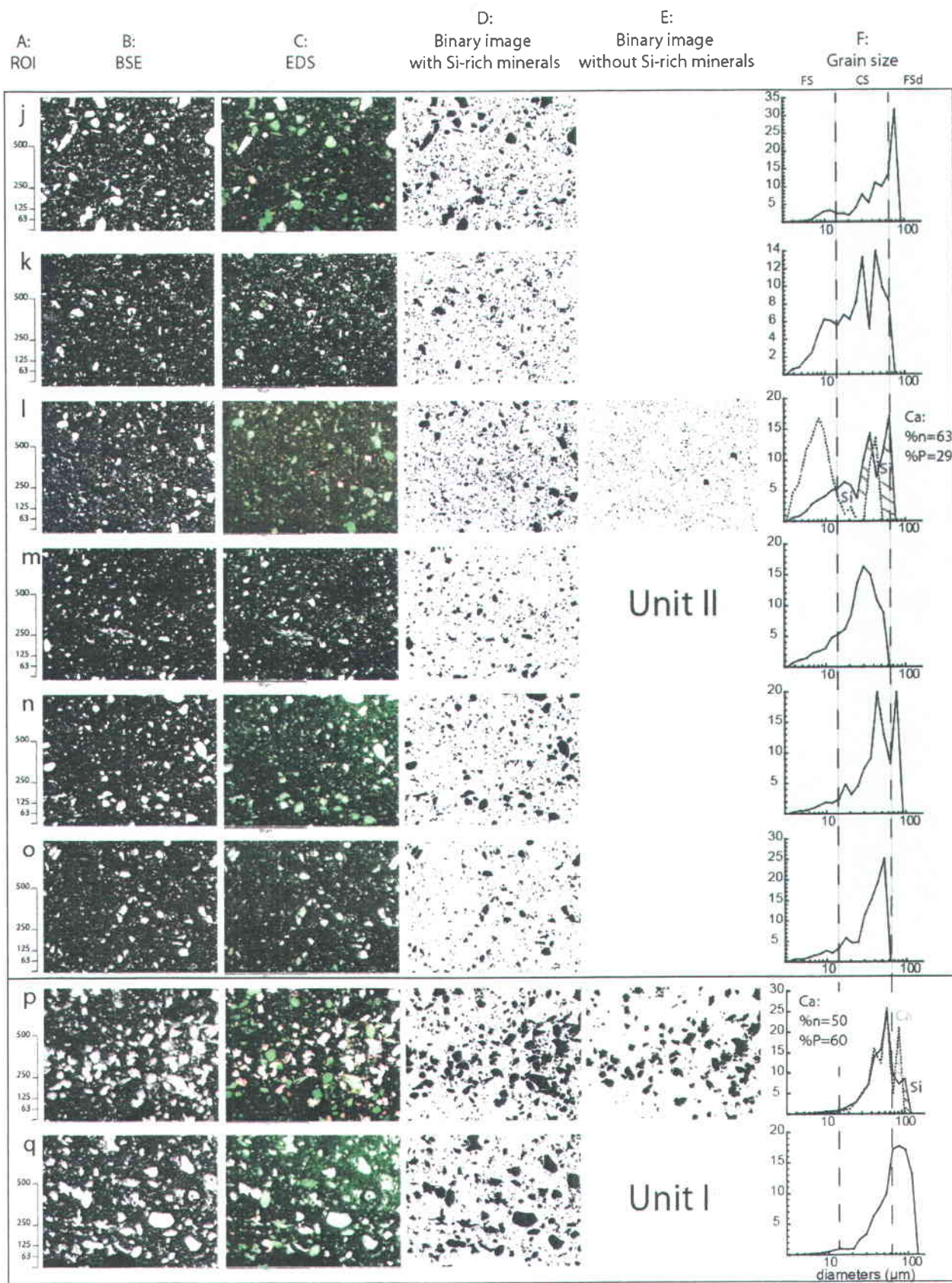


Figure 3.5: A: region of interest (ROI) identified; B: BSE image of the ROI; C: Energy dispersive Spectroscopy map of the ROIs. In green are the Si-rich pixels, and red the Ca-rich pixels; D: corresponding binary images with all grains larger than 4 μm within the sedimentary matrix; E: same as D but removing Si-rich-minerals; F: grain-size histograms established using D and E images. The depth of each ROI is indicated in Figure 3.4 Vertical dotted grey lines delimit each particle range: fine silt, coarse silt and fine sand (according to the Krumbein and Sloss (1963) classification). Two different analyses were realized on the BSE image for ROI a,b,l and p, because they are representative of each unit. One conserving (solid line) and one removing (dotted line) Si-rich minerals detected by EDS analysis. Direct link between grain size and mineralogical content is represented by grey oblique lines on grain size plots: light lines = Ca, dark lines = Si. Only one grain-size plot is presented for ROI a because of the low Ca-rich minerals content. Ca percentages for each ROIs are also presented for ROIs a,b,l and p.

3.4.5 Grain size

In order to verify the hypothesis that grain size variations are significantly driven by autochthonous calcium carbonate precipitation, we conducted two different image analyses on a same BSE image: one binary image conserving Si-rich minerals and one removing them. Grain size results are available in Table 3.2. We carried on these analyses for ROI representative of each unit.

SEM images were retrieved at depths corresponding to Ca/coh and/or Si/kcps and/or Ca/Si peaks. Each BSE images corresponding to each ROI are displayed in Figure 3.5 with their EDS results, the resulting processed image, and corresponding grain size measurements.

Over the whole interval studied, fine silts, coarse silts and fine sand represent respectively 8.3, 62.6 and 29.1 % of particles detected. These values correspond to the average values plotted in grey lines on the Figure 3.4C.

In unit I, fine silts are low at the beginning, and above average at the end. While coarse silts and fine sands show variations around the average values, however, there are two peaks of fine sands corresponding to two drops of fine and coarse silts (q,p) (Figure 3.4C). These peaks also correspond to Ca/Si peaks (q,p) (Figure 3.4A), that are concomitant with magnesium calcite precipitation rather than MHC (Figure 3.4D). Figure 3.5C to F (p) and the corresponding detailed grain size measurements from Table 3.2 show that fine sand grains are mainly represented by angular-shaped Ca-rich minerals. Finally, EDS chemical analyses of these sand grains (Figure 3.7A and Table 3.1A1-A2) attest of the presence of magnesium carbonates.

Table 3.1: EDS results performed on each morphotype detected. Morphotypes (A and B) and localization (1, 2, 3, and 4) of EDS analyses are available in Figure 3.7

Morphotype A : 1

Element	Weight%	Atomic%
C K	13.90	22.02
O K	51.75	61.54
Mg K	0.46	0.36
Ca K	33.89	16.08
Totals	100.00	

Morphotype A : 2

Element	Weight%	Atomic%
C K	13.53	21.51
O K	51.63	61.61
Mg K	0.91	0.72
Ca K	33.93	16.16
Totals	100.00	

Morphotype B : 3

Element	Weight%	Atomic%
C K	12.52	19.92
O K	53.51	63.89
Ca K	33.97	16.19
Totals	100.00	

Morphotype B : 4

Element	Weight%	Atomic%
C K	28.78	40.10
O K	47.97	50.19
Ca K	23.25	9.71
Totals	100.00	

In unit II, fine silts reach their highest values of the entire interval, with four well expressed peaks (m,l,k,j) (Figure 3.4C and Figure 3.5F). Coarse silt values are generally above the average within this unit. Fine sands show the lowest values of the entire interval, and they are generally below average. For ROI I, an ROI representative of unit II, image analysis attest that 63 % of all particles, representing 29 % the area of the field of view, are related to Ca-rich grains (Figure 3.5F, Table 3.2). The increase of fine silts (mainly) and coarse silts (slightly) and the consequent drop of fine sands are mostly related to MHC and calcite particles (Figure 3.5B to F). Indeed, in Figure 3.5 (l), we can see that percentage of Ca particles (= %n) and Ca areas (= %P) are about 63 % and 29 % and these particles are mainly present in fine silt fraction and slightest present in coarse silt fraction (white striped areas on the grain size plot). These are characterized by rounded- to sub-angular- shaped Ca-rich minerals (l) (Figure 3.5C and E). Indeed, EDS results demonstrate that these Ca-rich minerals could only be calcite or MHC (Table 3.1B3 and B4). However, calcite cannot be differentiated from MHC with EDS analysis. In fact, using this semi-quantitative analysis, the Ca/O ratio is not accurate enough to distinct carbonates from hydrated carbonates.

In unit III, fine silts are lower, usually below average (Figure 3.4C). Coarse silts vary around mean values but several peaks occur (h,g,f,e,d,c,b). Fine sand values are generally above average with several decreases corresponding to peaks of coarse silts (Figure 3.4C). Ca-rich minerals are present in fine and coarse silts, as outlined in Figure 3.5F (b) and Table 3.2, and are majorly represented by MHC (Figure 3.4D). Fine sands are represented by Si-rich minerals (b) (Figure 3.5F), most certainly quartz according to XRD analyses (Fig. 4D).

In unit IV, fine silts are low and always below average. Coarse silts are also low and usually below average. Fine sands are always above average with a peak (a) started at the middle of the unit (Figure 3.4C). It corresponds to the initiation of a critical decrease of both fine and coarse silts. Fine sand are represented by Si-rich minerals (Figure 3.5C and Table 3.2), essentially quartz (Figure 3.4D).

Table 3.2: Spreadsheet retrieved after binary images treatment conserving or removing Si-rich mineral, detected by EDS analysis for ROIs p, l, b, a. Binary images are available in Figure 3.5B. n1 and n2 represent number of particles detected with and without Si-rich mineral respectively. P1 and P2 represent area of particles detected with and without Si-rich mineral respectively.

ROI a				ROI b				ROI l without Si-rich minerals				ROI p				ROI p without Si-rich minerals			
n1	512	n2	39	n1	2003	n2	1931	n1	2302	n2	1448	n1	809	n2	402	n1	809	n2	402
Total P Area	374444	Total P Area	7733	Total P1 Area	190855	Total P2 Area	111041	Total P Area	154774	Total P Area	44580	Total P Area	232549	Total P Area	133315	Total P Area	232549	Total P Area	133315
P%	47.613	P%	0.983	P1%	24.268	P2%	14.12	P%	19.681	P%	5.681	P%	25.573	P%	17.715	P%	25.573	P%	17.715
2,920-3,519	0	2,920-3,519	0	2,920-3,519	0	2,920-3,519	0	2,920-3,519	0	2,920-3,519	0	2,920-3,519	5362,689	2,920-3,519	0	2,920-3,519	5362,689	2,920-3,519	0
3,519-4,241	542,109	3,519-4,241	585,572	3,519-4,241	22599,114	3,519-4,241	22894,329	3,519-4,241	37902,348	3,519-4,241	31733,356	3,519-4,241	87705,211	3,519-4,241	5870,204	3,519-4,241	87705,211	3,519-4,241	5870,204
4,241-5,111	6372,53	4,241-5,111	715,943	4,241-5,111	31578,353	4,241-5,111	31562,531	4,241-5,111	52106,712	4,241-5,111	43596,39	4,241-5,111	107289,569	4,241-5,111	8099,931	4,241-5,111	107289,569	4,241-5,111	8099,931
5,111-6,158	12715,847	5,111-6,158	1582,525	5,111-6,158	53147,625	5,111-6,158	56272,598	5,111-6,158	94162,37	5,111-6,158	75820,943	5,111-6,158	169398,763	5,111-6,158	9078,682	5,111-6,158	169398,763	5,111-6,158	9078,682
6,158-7,421	13445,596	6,158-7,421	3454,239	6,158-7,421	134808,901	6,158-7,421	139356,162	6,158-7,421	163422,92	6,158-7,421	93619,853	6,158-7,421	246549,143	6,158-7,421	16150,294	6,158-7,421	246549,143	6,158-7,421	16150,294
7,421-8,944	24665,861	7,421-8,944	291883,772	7,421-8,944	291883,772	7,421-8,944	291779,779	7,421-8,944	200499,453	7,421-8,944	114071,078	7,421-8,944	406013,176	7,421-8,944	23884,973	7,421-8,944	406013,176	7,421-8,944	23884,973
8,944-10,780	43188,391	8,944-10,780	377958,597	8,944-10,780	377958,597	8,944-10,780	377800,457	8,944-10,780	228867,383	8,944-10,780	100229,359	8,944-10,780	548185,576	8,944-10,780	39707,385	8,944-10,780	548185,576	8,944-10,780	39707,385
10,780-12,990	60153,197	10,780-12,990	301533,112	10,780-12,990	301533,112	10,780-12,990	304906,705	10,780-12,990	282828,051	10,780-12,990	53683,721	10,780-12,990	949637,035	10,780-12,990	44115,888	10,780-12,990	949637,035	10,780-12,990	44115,888
12,990-15,650	75331,318	12,990-15,650	25067,912	12,990-15,650	25067,912	12,990-15,650	236181,399	12,990-15,650	307953,175	12,990-15,650	27297,094	12,990-15,650	1379550,511	12,990-15,650	57781,34	12,990-15,650	1379550,511	12,990-15,650	57781,34
15,650-18,860	174223,888	15,650-18,860	301133,069	15,650-18,860	301133,069	15,650-18,860	157940,05	15,650-18,860	360125,868	15,650-18,860	7485,116	15,650-18,860	2671820,472	15,650-18,860	116182,248	15,650-18,860	2671820,472	15,650-18,860	116182,248
18,860-22,730	289785,702	18,860-22,730	443813,864	18,860-22,730	299411,747	18,860-22,730	299411,747	18,860-22,730	335566,458	18,860-22,730	13220,473	18,860-22,730	3023627,095	18,860-22,730	157294,744	18,860-22,730	3023627,095	18,860-22,730	157294,744
22,730-27,380	430176,476	22,730-27,380	490658,657	22,730-27,380	490658,657	22,730-27,380	141653,004	22,730-27,380	215587,38	22,730-27,380	0	22,730-27,380	4747150,062	22,730-27,380	377527,861	22,730-27,380	4747150,062	22,730-27,380	377527,861
27,380-33,000	888787,159	27,380-33,000	807304,308	27,380-33,000	807304,308	27,380-33,000	163531,507	27,380-33,000	580625,165	27,380-33,000	0	27,380-33,000	1848975,961	27,380-33,000	665454,334	27,380-33,000	1848975,961	27,380-33,000	665454,334
33,000-39,770	185065,498	33,000-39,770	1068320,889	33,000-39,770	1068320,889	33,000-39,770	117044,146	33,000-39,770	814316,696	33,000-39,770	63637,815	33,000-39,770	1380113,036	33,000-39,770	814936,05	33,000-39,770	1380113,036	33,000-39,770	814936,05
39,770-47,930	3594748,363	39,770-47,930	117253,33	39,770-47,930	117253,33	39,770-47,930	114897,107	39,770-47,930	409924,955	39,770-47,930	93795,203	39,770-47,930	1643180,033	39,770-47,930	1940411,717	39,770-47,930	1643180,033	39,770-47,930	1940411,717
47,930-57,770	524787,36	47,930-57,770	720468,322	47,930-57,770	720468,322	47,930-57,770	205931,328	47,930-57,770	63444,86	47,930-57,770	0	47,930-57,770	0	47,930-57,770	1490187,285	47,930-57,770	0	47,930-57,770	1490187,285
57,770-69,620	645372,484	57,770-69,620	873829,247	57,770-69,620	873829,247	57,770-69,620	0	57,770-69,620	988328,025	57,770-69,620	0	57,770-69,620	96,019	57,770-69,620	3147831,674	57,770-69,620	96,019	57,770-69,620	3147831,674
69,620-83,900	1065671,82	69,620-83,900	1272980,366	69,620-83,900	1272980,366	69,620-83,900	0	69,620-83,900	0	69,620-83,900	0	69,620-83,900	96,019	69,620-83,900	578822,857	69,620-83,900	96,019	69,620-83,900	578822,857
83,900-101,100	6471839,632	83,900-101,100	0	83,900-101,100	0	83,900-101,100	0	83,900-101,100	0	83,900-101,100	0	83,900-101,100	19925247,22	83,900-101,100	2572555,943	83,900-101,100	19925247,22	83,900-101,100	2572555,943
101,100-121,800	4210469,99	101,100-121,800	0	101,100-121,800	0	101,100-121,800	0	101,100-121,800	0	101,100-121,800	0	101,100-121,800	0	101,100-121,800	0	101,100-121,800	0	101,100-121,800	0
n1-n2	473	P1-P2	366711	n1-n2	72	P1-P2	79804	n1-n2	854	P1-P2	110094	n1-n2	407	P1-P2	93254	n1-n2	407	P1-P2	93254
% Si-rich minerals	92,3828125	% Si-rich area	97,93480467	% Si-rich minerals	3,594638088	% Si-rich area	41,8191621	% Si-rich minerals	37,0887755	% Si-rich area	71,13210229	% Si-rich minerals	50,3290249	% Si-rich area	40,18734745	% Si-rich minerals	50,3290249	% Si-rich area	40,18734745
% Ca-rich minerals	7,6171875	% Ca-rich area	2,06519533	% Ca-rich minerals	96,40539191	% Ca-rich area	58,1308179	% Ca-rich minerals	62,9018245	% Ca-rich area	28,85789771	% Ca-rich minerals	48,48097651	% Ca-rich area	59,30265255	% Ca-rich minerals	48,48097651	% Ca-rich area	59,30265255

3.4.6 Shoreline samples

SEM-EDS analyses on paleoshorelines samples show the low occurrence of Ca-rich minerals in detrital particles less than 54 μm and the large amount of Si-rich minerals (Figure 3.6A, B). The rare Ca-rich minerals detected contain sulphur (Figure 3.6, 14b), but no carbonate were found.

3.5 Discussion

3.5.1 Allochthonous and autochthonous signal

Haberzettl et al. (2005), proposed that calcite in sediments at LPA could only result from inorganic or organic induced precipitation, or post-depositional changes and diagenetic reactions. From our set of discrete samples taken around the lake, EDS analyses provide evidence for an autochthonous origin of all calcite signals in sediments at LPA. We cannot preclude the possibility of having an unknown source of calcium carbonate present within the catchment area of the lake that could be available for sedimentation. But because of the current hydrological regime of LPA, this potential material would have to be brought to the lake by eolian transport. Therefore, this calcium carbonate would have been disseminated equally by winds around the lake and we would have had measured it in our samples. In consequence, our dataset confirms the conclusion of Haberzettl et al. (2005).

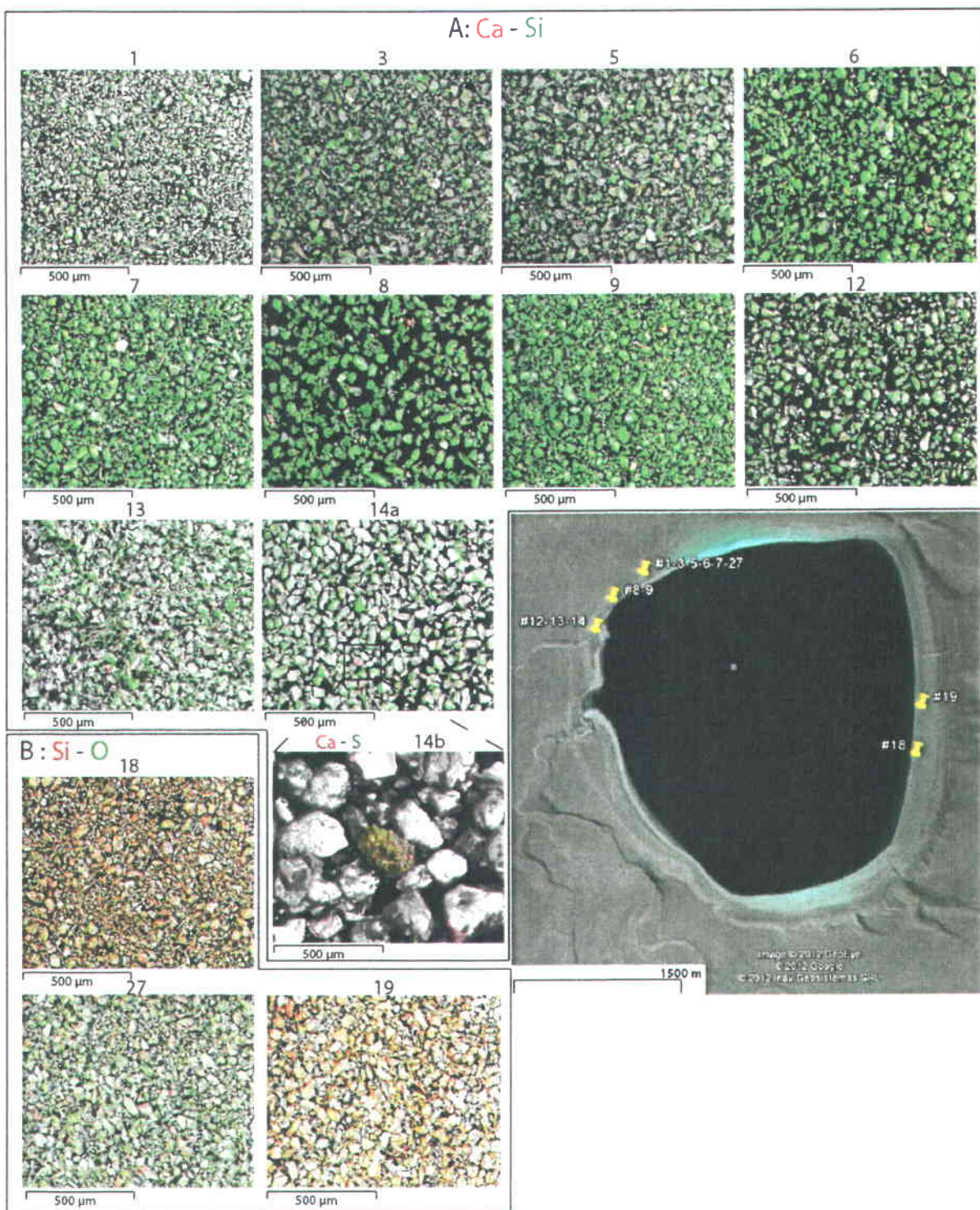


Figure 3.6: EDS analysis of detrital particles smaller than 54 μm sampled from paleoshorelines. Map on the right show location of each sample. A: Only Ca-rich (red) and Si-rich (green) minerals are detected. Rare Ca-rich minerals detected are Ca-S-rich minerals. B: Only Si-rich (red) and O-rich (green) minerals are detected.

Ca/coh ratio displays similar variability to that of Ca/Si ratio. This highlights the fact that Ca results retrieved by μ -XRF analyses reflect autochthonous calcium carbonates more than allochthonous Ca-rich minerals. During Ca/Si peaks, grain size analyses for each ROI demonstrated different sedimentary deposit patterns. Before discussing them, we want to highlight the fact that the clay fraction detected by X-ray diffraction is low, with mean values of about 5.2 %. Therefore, grain size analyses conducted with our method, which can only reveal silt and sand fractions, reflect the depositional context with a negligible bias.

Our dataset demonstrates that:

- In unit I, the sand fraction is significantly related to autochthonous calcium carbonates.
- In unit II, the sand fraction is related to Si-rich detrital input. Morphological aspects of Si-rich minerals visible in Figure 3.5C, that are either angular or round, demonstrate that these particles are probably controlled either by wind or runoff. Fine and coarse silts are both related to autochthonous calcium carbonates (MHC and calcite).
- In unit III, the sand fraction is related to detrital input. Fine and coarse silts are related to MHC.
- In unit IV, the grain-supported, rounded- to sub-angular- particles (Figure 3.5B-F) together with the increase in quartz signal and fine sands, attest to a sand storm deposit (Francus et al., 2002).

The combination of microscopic scale facies textural analyses with chemical and mineralogical analyses allows for more accurate paleoenvironmental interpretations. Indeed, in unit I, SEM-EDS and image analysis reveal that the increase in grain size is entirely due to autochthonous Mg-Ca carbonate precipitation rather than an increase in detrital input. Moreover, these Mg-Ca carbonate grains are in the fine sand fraction (around 100 μ m (p), Figure 3.7A) that is not commonly analyzed in routine XRD analyses, such as the one performed by Nuttin et al. (2012) who sieved samples at 63 μ m. Even if this observation does not challenge the work of Nuttin et al. (2012), it outlines the need for XRD analyses to be supported by prior SEM-EDS investigations in order to evaluate and design the XRD analytical protocol.

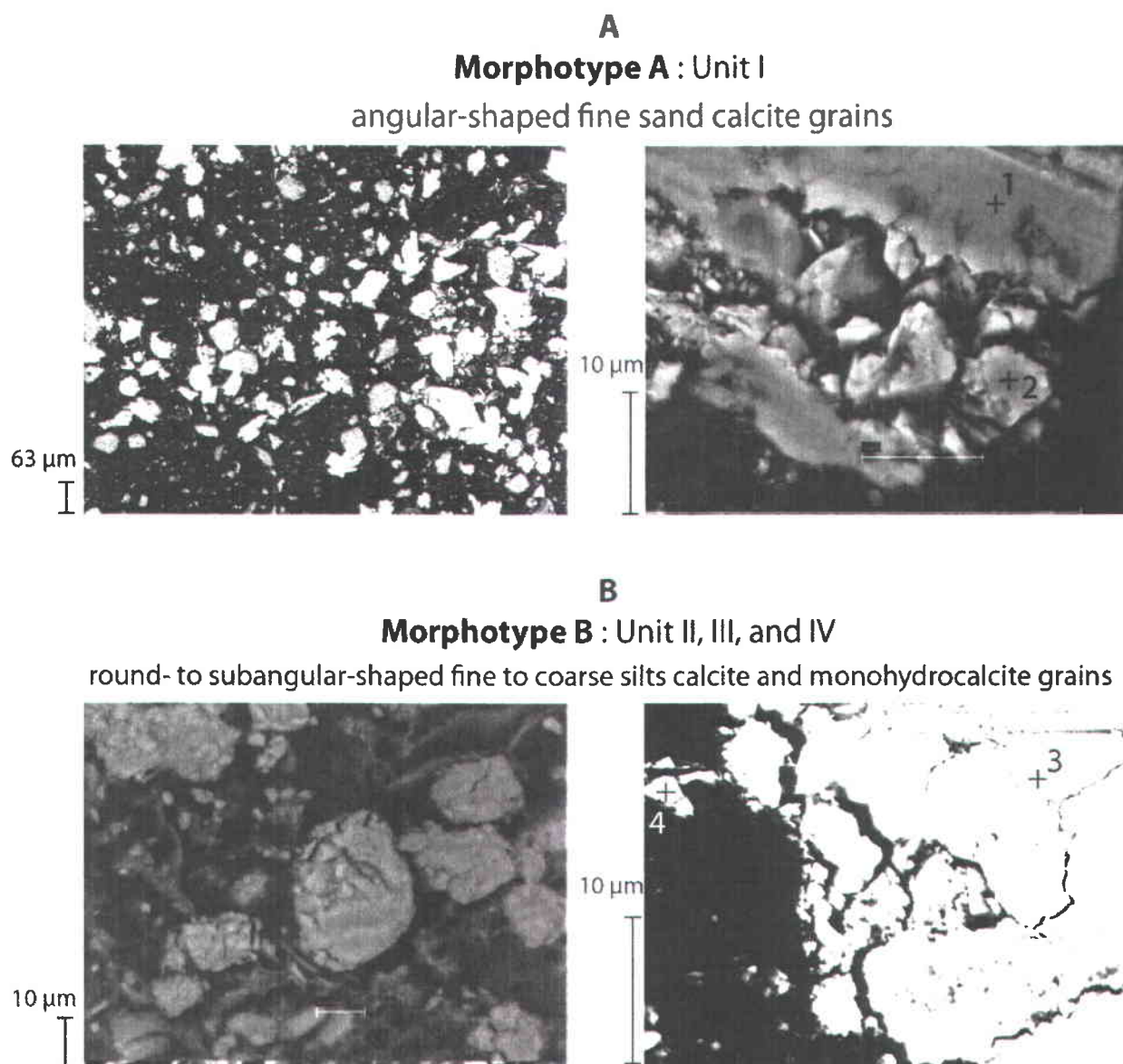


Figure 3.7: A: SEM images of major calcite grains found in unit I. 1 and 2 represent localization of EDS analyses performed on these grains (see results in Table 3.1). B: SEM images of major calcite and MHC grains detectable in unit II, III, and IV. 3 and 4 represent localization of EDS analyses performed on these grains (see results in Table 3.1).

3.5.2 Carbonates and environmental interpretations

In unit II, III and IV, only one carbonate morphotype was detected at depths where calcite and MHC are present (Figure 3.7B). This apparently similar morphological aspect raises the possibility of a common origin of both calcite and MHC. However, we are aware that morphological characterization of calcium carbonates using SEM images on thin sections remains subjective.

Two questions remains unanswered: (1) what is the origin of both calcite and MHC and (2) why MHC, a rare metastable form of calcium carbonate hydrated, did not recrystallize into more stable calcite?

In lacustrine environments, occurrence of MHC is mainly assigned to inhibition of calcite and aragonite nucleation by high levels of Mg^{2+} or PO_4^{3-} ions (Stoffers and Fischbeck 1974; Hull and Turnbull 1973), and consequently higher Mg/Ca ratio, or to biological activity (Lowenstam and Weiner 1982). At LPA, the precipitation of anhydrous carbonates, such as calcite, is inhibited by high Mg and phosphate concentrations (Oehlerich et al., 2012). Bacterial activity can precipitate MHC at high salt concentrations (Rivadeneyra et al., 2000, 2004). At LPA, within the Holocene sediments, presence of MHC always coincides with low calcite (Nuttin et al., 2012). Our study allows to go a step further in the understanding of MHC generation. This phase occurs at the depth where Mg-Ca carbonates are at their highest values (Figure 3.4D) and where calcite content decreases in unit II and III, while MHC significantly increases. This suggests that an increase in Mg/Ca ratio in the water column that can be driven by a lake level drop, and subsequent establishment of more saline conditions, could be the explanation for the integration of Mg in calcium carbonates in unit I. Then, the critical amount of Mg to inhibit calcite precipitation is reached and leads to MHC precipitation in unit II and III.

However, such hypothesis does not explain why metastable MHC does not recrystallized into calcite and/or aragonite. Results of several experiments done by Bundelewa et al. (2012), suggest that metastable crystals of MHC could be preserved from recrystallization into more stable calcite by organic matter. Indeed, the presence of organic polymers is known to extend the lifetime of metastable amorphous calcium carbonate in abiotic systems (DiMasi et al., 2006). Figure 3.2B1 and B2 show that the highest Ca/Si peaks, corresponding to MHC occurrences (Figure 3.2A1 and A2), are present at levels with high TOC values (Figure 3.2C), which corroborates the findings of Bundelewa et al. (2012). Nevertheless, part of MHC in our sediments seems to have been recrystallized into calcite, since we do measure calcite in them.

Consequently, the presence of MHC in sediments needs to be interpreted with caution because it could be related to post-depositional conditions. Indeed, MHC could have been preserved in our Holocene sediments because of high TOC values. When TOC was not enough high to preserve MHC, it could recrystallize into calcite. Accordingly, the calcite signal detected

by Nuttin et al. (2012) within Holocene sediments could either be precipitated because of low Mg/Ca ratio, or be derived from MHC because of weak amounts of TOC preserved in sediments.

3.5.3 Implications for paleoenvironmental reconstruction using lacustrine sediments

Grain size analyses are often used as indicators of sedimentary processes but they are rarely considered as indicators of autochthonous minerals or post-depositional context. Here, using different methods of observation and characterization of sediment, we demonstrated first that, from unit I to unit III where calcium carbonates are present (Figure 3.4 and Figure 3.5), between 50 to 96 % of all particles up to 4 μ m are of calcium carbonate composition. Second, we confirmed that no calcium carbonates are found in the surroundings of the lake. And third, SEM-EDS images indicate that Si-rich minerals display all shapes from round to angular (Figure 3.5), which prevent their use as proxy of wind or precipitation. Combining these results, we demonstrate that grain size variations are related to autochthonous MHC and calcite precipitation and not to detrital input.

Therefore, our methodology allows us to rule out changes in the wind or runoff (linked to climate changes in wetness) to account for the observed high sedimentation rates. Our dataset suggests autochthonous processes to generate these higher rates, as calcium carbonate precipitation is driven by Mg/Ca ratio variations and the preservation of MHC in sediments is linked to high TOC values. In fact, the proposed lake level drop could have either been controlled by higher temperatures or by lesser precipitation levels.

3.6 Conclusion

In order to improve the quality of the interpretations in terms of depositional context, this study provides a strong argument for interpreting grain size results in the light of an in-depth knowledge of sedimentary facies, and the chemical phases to whom belong the different size fractions. This can be achieved by combining SEM-EDS analyses and XRD analyses. Image

analysis of BSE images of thin-sections offers the advantage of revealing the sedimentary texture and to providing detailed grain size variations for each phase. At LPA, we demonstrated that the highest sedimentation rate of the entire sedimentary sequence of the PASADO project is mostly due to autochthonous calcite and MHC precipitation/preservation within the sediment.

Our microscopic evidence supports a previous interpretation of a lake level drop with establishment of subsequent higher salinity conditions in the water column, leading to MHC precipitation between 8.385 and 8.351 ka cal. BP, within the error of the age model. However, periods of MHC absence during the Holocene could be attributed (1) to less saline conditions, and consequently higher lake level, or (2) to less organic matter produced or preserved within the sediments. Because MHC is metastable, autochthonous calcite during the Holocene could be derived from recrystallization of MHC. Therefore, the part of the calcite signal along the Holocene sediments which derived from MHC, might rather be an indicator of organic carbon pulse and/or organic carbon preserved in the sediments, rather than an indicator of simple lake level variations. In other terms, MHC could have been precipitating during several thousand years during the Holocene, but not preserved in the sediment record.

Acknowledgments

This research was supported by the International Continental Scientific Drilling Program (ICDP) in the framework of the "Potrok Aike Maar Lake Sediment Archive Drilling Project" (PASADO). Funding for drilling was provided by the ICDP, the German Science Foundation (DFG), the Swiss National Funds (SNF), the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), the Swedish Vetenskapsradet (VR) and the University of Bremen. NSERC Special Research Opportunities (SRO) provided further support for a PhD fellowship to GJ and analytical expenses. We thank the members of INRS-ETE for the valuable comments. We also thank the staff of INTA Santa Cruz and Rio Dulce Catering as well as the Moreteau family and the DOSECC crew for their invaluable help in field logistics and drilling.

4 MICROSEDIMENTOLOGICAL INVESTIGATIONS IN LACUSTRINE SEDIMENTS FROM A MAAR LAKE: IMPLICATIONS FOR PALEOENVIRONMENTAL RECONSTRUCTIONS

Jouve Guillaume^{a,b,*}, Francus Pierre^{a,b}, De Coninck Arnaud^{a,b}, Bouchard Frédéric^c and the PASADO Science Team^d

^a Centre Eau Terre Environnement, Institut national de la recherche scientifique, Québec, Québec, Canada G1K 9A9.

^b GEOTOP Research Center, Montréal, Québec, Canada H3C 3P8.

^c Centre d'études nordiques (CEN), Pavillon Abitibi-Price, 2405 de la Terrasse, Université Laval, Québec (QC), G1V 0A6 Canada

* Corresponding author

L'intégralité des analyses μ -XRF, MEB-EDS et analyse d'image ont été faites par GJ, avec l'appui d'ADC, et sous la direction de PF, à l'INRS-ETE. Les analyses d'images ont aussi été conduites par GJ à l'INRS-ETE. Les analyses de diffraction laser ont été faites par GJ à l'Université Queen's à Kingston (ON) sous la supervision de mon co-directeur SL. GJ a élaboré les hypothèses, proposé des interprétations et écrit l'article. PF a conçu le projet de recherche et participé à la rédaction de l'article. Les co-auteurs nommés ci-dessus ont également participé au processus de correction du manuscrit. Le PASADO science team est constitué des chercheurs qui ont participé soit à la campagne de terrain d'automne 2008, soit aux opérations de sous-échantillonnage de juin 2009.

Résumé

Des analyses de haute résolution ont été réalisées au sein des sédiments de la Laguna Potrok Aike (province de Santa, en Patagonie argentine). L'investigation à l'aide de la microfluorescence X, des techniques MEB-EDS et de la granulométrie par analyse d'images, a été effectuée sur 22 lames minces de sédiments appartenant à la dernière période glaciaire. Le but de cette étude était d'améliorer la compréhension et l'identification des faciès sédimentaires ainsi que leur signature géochimique, pour renforcer les reconstructions paléoenvironnementales

déduites de ces enregistrements. Il était également question de vérifier les diagnostics faits au sujet des intervalles remobilisés.

Nos résultats montrent que les signaux de Ca, Ca/Ti et Ca/Si révèlent des apports détritiques de sédiments grossiers au cours de la dernière période glaciaire. Des études préalables indiquaient que ces rapports sont aussi en lien avec (1) les tests calcaires de l'algue verte *Phacotus lenticularis* au cours du Tardiglaciaire, et (2) les précipitations de calcite au cours de l'Holocène. Le Potassium révèle les argiles ou les turbidites. Les fortes teneurs en fer sont en lien avec les (1) argiles, (2) les silts ou (3) la vivianite. Des diminutions importantes en fer peuvent aussi être en lien avec de fortes quantités de micro fragments de ponces au sein des sédiments. Des valeurs simultanément élevées de Fe, Mn, Mn/Ti et Fe/Ti révèlent (1) des dissolutions de roches volcaniques, (2) des concrétions de vivianite, (3) des variations de conditions redox dans les sédiments, ou encore (4) des couches remobilisées. Finalement, Si et Ti attestent de niveau majoritairement sableux et silteux respectivement, mais uniquement si les sédiments sont pauvres en micro ponces. Par conséquent, de trop nombreux microfaciès distincts sont caractérisés par des signaux géochimiques similaires, de telle sorte que l'utilisation d'indicateurs géochimiques pour l'entièreté de la séquence sédimentaire est proprement impossible sans un contrôle microsédimentologique systématique. Ce travail met en garde contre l'utilisation de plusieurs proxies μ -XRF pour une longue séquence sédimentaire lacustre, et contre leur utilisation d'un site à l'autre.

Keywords : μ -XRF, SEM-EDS, analyse d'image, granulométrie, sédimentation lacustre

Abstract

This paper analysed in high resolution 22 thin sections from sediments of Laguna Potrok Aike (Santa Cruz province, Patagonia, Argentina) using μ -XRF, SEM-EDS and grain size determination based on image analysis, focusing on an interval spanning the last Glacial interval. The aim of this work was to identify all sedimentary facies occurring at Laguna Potrok Aike and their corresponding geochemical signature in order to strengthen the paleoenvironmental reconstruction made from this record.

Our results show that Ca, Ca/Ti and Ca/Si signals reveal coarse-grained sediments during the Last Glacial. Previous studies revealed that these ratios were also related to (1) the occurrence of a calcitic lorica of the green algae *Phacotus lenticularis* during the Late Glacial or to (2) autochthonous calcite precipitation during the Holocene. Potassium could reveal clays or turbidites. High Fe content is related to (1) clay, or (2) silt, or (3) vivianite. Low Fe content reveals high sand content and/or micropumices. Peaks of Fe/Ti are related to (1) high clay content (2) high micropumices content or (3) sand events. Concomitant Fe, Mn, Mn/Ti and Fe/Ti peaks can reveal (1) dissolution of volcanic rocks, (2) vivianite concretions, (3) redox mobilization in sediments, or (4) redeposited layers. Finally, Si and Ti reveal sand and silt respectively, but only if sediments are not rich in micropumices. Consequently, the number of different microfacies that resulted in an identical geochemical signature is so large that the use of geochemical proxies for the interpretation of the whole sedimentary sequence is virtually impossible without a systematic microsedimentological control. This work cautions against the use of many μ -XRF proxies for an entire long lacustrine sedimentary sequence, and obviously warns about their use from one site to another.

Keywords : μ -XRF, SEM-EDS, image analysis, grain size, lacustrine sediments

4.1 Introduction

Since the work of Basile et al. (1997) on the origin of dust deposited in East Antarctica (Vostok and Dome C) during glacial stages 2, 4 and 6, several continental and oceanic high resolution studies in the southern part of South America have been conducted (McCulloch and Davies, 2001; Gilli et al., 2001, 2005a, b; Moreno et al., 2001, 2009, 2012; Moreno, 2004; Hadjas et al., 2003; Sugden et al., 2005, 2009; Rabassa, 2008; Hodgson and Sime, 2010; Lamy et al., 2010; Putnam et al., 2010; Caniupàn et al., 2011). Climatological and environmental reconstructions from lacustrine sediments using XRF analyses are now commonly used in every environment and latitude (Guyard et al., 2007; Haberzettl et al., 2007, 2009; Cuven et al., 2010; Bouchard et al., 2011; Giguet-Covex et al., 2012; Jouve et al., 2012). However, XRF data from long lacustrine sedimentary sequences (e.g. more than 10 meters) are scarce. The 106.9 meter-long sedimentary composite sequence from the Potrok Aike Maar Lake Sediment Archive Drilling prOject (PASADO) represents a unique opportunity to reconstruct past environmental and climatic changes at high latitudes in South America to be compared with the Antarctic Dust Record.

Previous studies during the Last Glacial interval demonstrated that the dynamics of the Laguna Potrok Aike (LPA) system may be subject to great changes. For example, ice wedges discovered around the lake indicate periods of permafrost formation (Kliem et al., 2012). These conditions could have inhibited infiltration, and lead to substantial rapid lake level fluctuations. Along the Last Glacial, the southern Patagonian steppe were influenced by weaker westerlies (Pollock and Bush, 2012), and consequently more frequent easterly winds that brings more precipitation to the Patagonian region (Mayr et al., 2007). Periods of high productivity were detected (Hahn et al., 2012) during Antarctic warm events 1 and 2 (EPICA community members, 2006) that could be related to higher temperatures in the epilimnion. These higher temperatures could have been reached in a context of higher air temperature or less mixing in the water column. However, these authors admit that there is no evidence of shifts in the westerlies affecting paleoproductivity in the Laguna Potrok Aike area during the Last Glacial. In consequence, Laguna Potrok Aike probably underwent several rapid lake level changes along the Last Glacial, and these fluctuations could be related to alterations of catchment hydrology (permafrost formations) and/or variations in atmospheric circulation systems.

Here, sediments from Laguna Potrok Aike were investigated with microsedimentological techniques (μ -XRF, SEM-EDS and image analysis) for the Last Glacial interval between 40 and 51 ka cal. BP. The aim of this work was to identify all sedimentary facies occurring at Laguna Potrok Aike and their corresponding geochemical signature in order to strengthen the paleoenvironmental reconstruction made from this record. This work focusses on elements or elemental ratios that are frequently used for environmental and climatic reconstructions including Ca, Si, Ti, Fe, Mn, K, Ca/Si, Ca/Ti, Mn/Ti, Fe/Ti and K/Ti.

Study site

Laguna Potrok Aike is a maar lake located in Argentina, southern Patagonia, in the Santa Cruz province near the border with Chile, (51° 59.0' S; 70° 21.0' W) (Figure 4.1). It is located about 70 km north of the Magellan Strait, 100 km east of the Atlantic Ocean and 1500 km north of Antarctica. This lake was formed after a phreatomagmatic eruption, i.e. a volcanic eruption that put into contact a rising magma and groundwater. The crater resulting from this eruption has accumulated sediment records since 770,000 years (Zolitschka et al., 2006). The lake is almost circular, with a diameter of up to 3470 m and an area of 7.58 km². The watershed is about 200 km². However, surface water inputs are currently episodic and occur only through gullies and canyons. Laguna Potrok Aike is located in the geological province of Pali Aike volcanic field, in the basaltic lavas plateau of the Santa Cruz formation. Regional climate of this region is dominated by westerly winds that can reach monthly average speeds of 9 m.s⁻¹ at the beginning of summer (Endlicher, 1993). Low rainfall (less than 200 mm.year⁻¹) results from the Fhoen effect due to the Andes located at the West. The more westerly winds are stronger, the less easterly winds can bring precipitation from the Atlantic Ocean (Schneider et al., 2003, Mayr et al., 2007). Currently, the wind mixes the lake water column almost entirely throughout the year, preventing stratification during summer and winter, as well as preventing formation of ice cover during the winter (Endlicher, 1993). The lake has no outlet, which makes it very sensitive to changes in the precipitation/evaporation ratio: increases in lake levels correspond to wetter conditions and declines in lake levels is related to drier conditions (Haberzettl et al., 2005; Ohlendorf et al., 2011). In summer 2002, the lake level was 113 m above sea level and the water depth was about 100 m. The lake is surrounded by several paleoshorelines formed by wave action

(Haberzettl et al., 2005) showing water levels variations that occurred since the Last Glacial (Anselmetti et al., 2009; Ohlendorf et al., 2011).

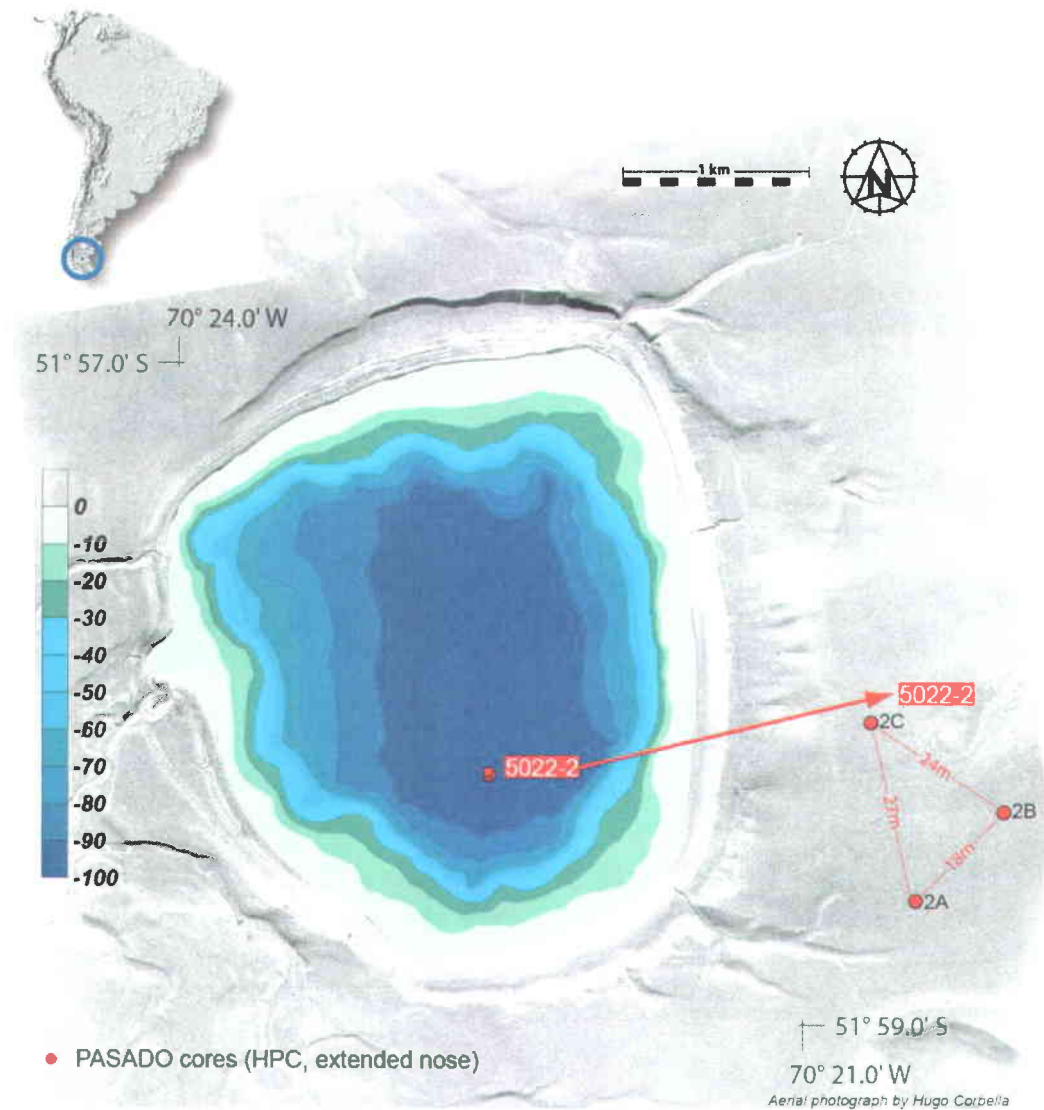


Figure 4.1: Location of Laguna Potrok Aike in southern Patagonia (blue circle on inset map of South America). Aerial photograph of the immediate catchment area of Laguna Potrok Aike (kindly provided by Hugo Corbella, Buenos Aires) and bathymetric map of the lake with the location of coring site 5022-2. Red dots indicate the positions of piston cores (modified from Ohlendorf et al., 2011).

4.2 Materials and methods

4.2.1 Thin section and image analysis

The 106.9 meter-long sedimentary composite sequence was constructed from the combination of cores retrieved from three holes (2A, 2B and 2C) in site 5022-2 (Figure 4.1) (Ohlendorf et al., 2011). Thin sections were retrieved during the coordinated PASADO science team subsampling period, in June 2009 (Ohlendorf et al., 2011). Originally, the thin section subsampling strategy consisted in the recovery of the entire spectrum of all distinguishable laminated facies. Some other facies, which appeared to be outliers of the regular sedimentary pattern, were also subsampled in order to validate if they were pelagic or reworked sediments.

We used aluminum slabs to extract sediments for future thin section analyses directly from the composite profile, or from equivalent core sections (Francus and Asikainen, 2001). Slabs were freeze-dried and impregnated with Spurr's low velocity epoxy resin (Lamoureux, 1994). Then, indurated blocks were sent to be prepared as thin sections in a commercial shop. Thin sections were scanned, using a flatbed transparency scanner (De Keyser, 1999, Lamoureux and Bollmann, 2004) in natural and cross-polarized light. On a cross-polarized light image, coarser particles usually appear brighter. Images obtained in high-resolution (2400 dpi) were imported into an image analysis software developed at INRS-ETE (Francus and Nobert, 2007). First, this software allowed the selection of regions of interest (ROI) from the cross-polarized light images, and the automated acquisition of SEM images of those ROIs in backscattered mode. ROIs locations are placed on the right side of μ -XRF plots in Figure 4.3, at their appropriate depth. Colours were sometimes useful for the selection of ROIs. For example, brow layers usually reflect organic-rich sediment loaded by macrophytes, or very coarse grains. Second, grey-scale backscattered electron (BSE) images were transformed into binary (black and white) images by the software. Black pixels represent particles up to 3 μ m (clastic grains) and white pixels indicate the clay-rich sedimentary matrix (Francus, 1998). Hence, several measurements can be obtained (e.g., center of gravity, area, length of major axis) (Francus and Karabanov, 2000). Grain-size can then be calculated (Francus et al. 2002). Details of software processes and algorithms used here are described in Francus et al. (2002) and Jouve et al. (2012). Finally, the sediment was classified according to Krumbein and Sloss (1963). Since clay and sand layers were clearly revealed by the

qualitative examination of BSE images, their images were consequently not processed. However, all ROIs from silty clay to silty sand were quantitatively characterized by image analysis.

Generally, sand layers are mainly composed of quartz (Nuttin et al., 2012) that has high birefringence, and clay layers have low birefringence in cross-polarized light images of thin sections. Therefore, macroscopic description could be done using these latter images. Figure 4.2 illustrates our methods, showing grain size results of thin section C10 (Figure 4.2), which displays a succession of silty sands, sandy silts and silty clays. This thin section is also displayed in Figure 4.3 with the position of ROIs *ap* (silty sands), *aq* (sandy silts) and *ar* (silty clays). As Figure 4.2 shows, the lighter section of the sediment is composed of coarse grains. However, high clay content in ROI *ar* (Figure 4.2a, b, c) is not revealed by grain size results using image analysis techniques (Figure 4.2d) because this method cannot reveal clay fraction. Phase percentage (P%) represents black pixels (particles above 3 μ m) divided by white pixels (particles below 3 μ m). When sand and silt particles are scarce, as it is the case for ROI *ar* (P%=2.16, Figure 4.2d), grain size results are biased. However, laser diffraction analysis of a similarly looking microfacies (ROI *av*, Figure 4.4) clearly demonstrates that clay is the dominant fraction in this facies. Therefore, low P% corresponds to high clay content, in agreement with Francus et al., 2002. Thus, the qualitative examination of thin sections in cross-polarized light allows for the macroscopic identification of clay (fine) and sand (coarse) intervals.

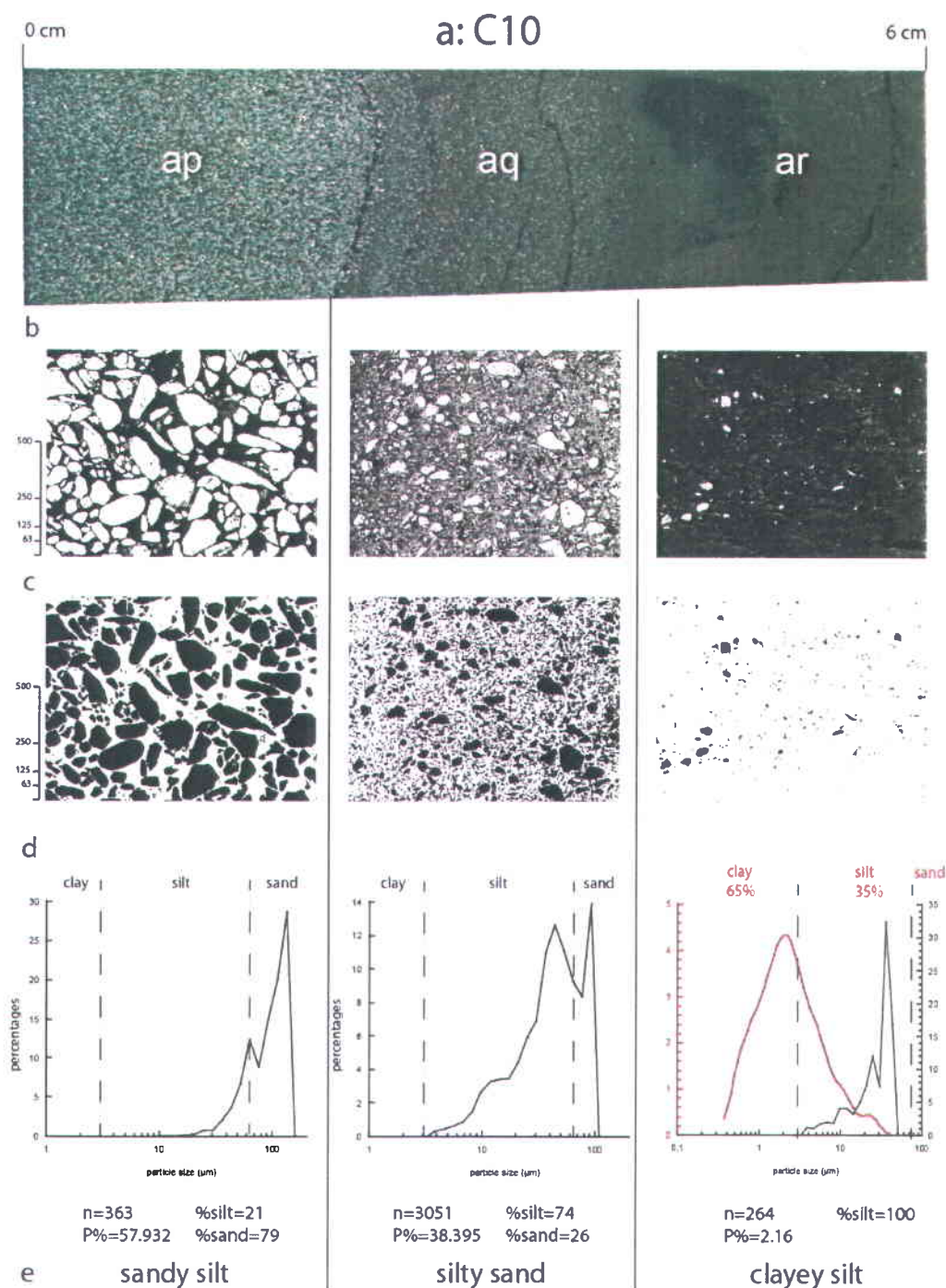


Figure 4.2: a: thin section C10 (Figure 4.4) with positions of ROIs *ap*, *aq*, *ar* (Figure 4.3). b: BSE images of ROIs *ap*, *aq*, *ar* (from left to right). c: Binary BSE images obtained with the image analysis routine described in annex 6-7. d: grain size results with numbers of detected particles (*n*) larger than 3 μm , percentages of black pixels on images (*P*%), and total percentages of silts (%silt) and sand (%sand). Vertical dotted lines represent delimitations between clay, silt and sand, according to the Krumbein and Sloss (1963) classification. e: sedimentological characterization according to the Krumbein and Sloss (1963) classification. Solid black lines separate positions and results of ROIs *ap*, *aq*, *ar*. ROI *ar* also shows (in red) laser diffraction results for a similarly looking microfacies (i.e. ROI *av*).

Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) was also conducted on BSE images to reveal the distribution of the elements within the sediment at the microscopic scale.

The verification sample from ROI *av* was also analysed under a Beckman Coulter LS 200 particle size analyzer equipped with a fluid module according to McDonald and Lamoureux (2009). In brief, the sample was manually introduced into the analyzer after pretreatments and underwent three successive 60-second runs using continuous sonication to disperse aggregated particles (McDonald and Lamoureux, 2009).

4.2.2 μ -XRF

The ITRAX Core Scanner (Cox Analytical Systems, Sweden) allows the simultaneous acquisition of the micro-variations in density and structure (microradiography), as well as chemical composition (μ -XRF) of the sample at high resolution (Croudace et al., 2006). The analysis is carried out without contact with the sample surface and is completely non-destructive. An X-ray source is delivered by an X-ray tube with a molybdenum anode. These X-rays are channeled and thinned through an optical device. For our samples, all analyses were performed with a resolution of 0.1 mm, with an exposure time of 15 s, a voltage of 30 kV and a current intensity of 25 mA. Analyses were done on indurated block used to construct thin sections. μ -XRF results are plotted against meters composite depth (m cd) according to the age model version 3 developed in Kliem et al. (2012).

The numbers of counts for titanium, silicon and potassium in each 100 μ m interval spectrum was normalized by the total number of counts of that spectrum (expressed in cps, i.e. counts per second), while the numbers of counts for calcium, manganese and iron, in each spectrum was normalized by number of counts produced by coherent scattering (coh). The difference in normalization was necessary for laboratory intercomparison purpose (Hahn et al., submitted). μ -XRF results were averaged every 1mm for a better readability.

4.3 Results

4.3.1 PASADO sedimentary sequence

The PASADO composite profile is generally composed of three different sediment types:

- Pelagic sediments, consisting in laminated silts and sands sediments especially during the Late Glacial and Holocene (Haberzettl et al., 2007; Kliem et al., 2012; Jouve et al., 2012).
- Mass movement deposits (reworked sediment), classified as ball and pillow structures normally graded beds, structureless sand and fine gravel layers, matrix supported layers and one folded sediment structure (Kliem et al., 2012).
- Tephra layers (Kliem et al., 20012; Wastegard et al., 2012).

Over 50 % of the record consists of mass movement deposits (Kliem et al., 2012). This percentage increases downward, in so far as pelagic sediments are quite rare. Thin sections described below belong to laminated and reworked sediments, according to Kliem et al. (2012), and span from 54 to 93 m cd, i.e. from about 40 to 51 ka cal. BP.

4.3.2 μ -XRF and grain size

Detailed grain size results are available in Table 4.1. Details about each binary image of ROI, and associated grain size plots, are available in Annex 6-9. Some ROIs were defined only for a direct qualitative observation of the sediment, and consequently associated BSE images were not processed.

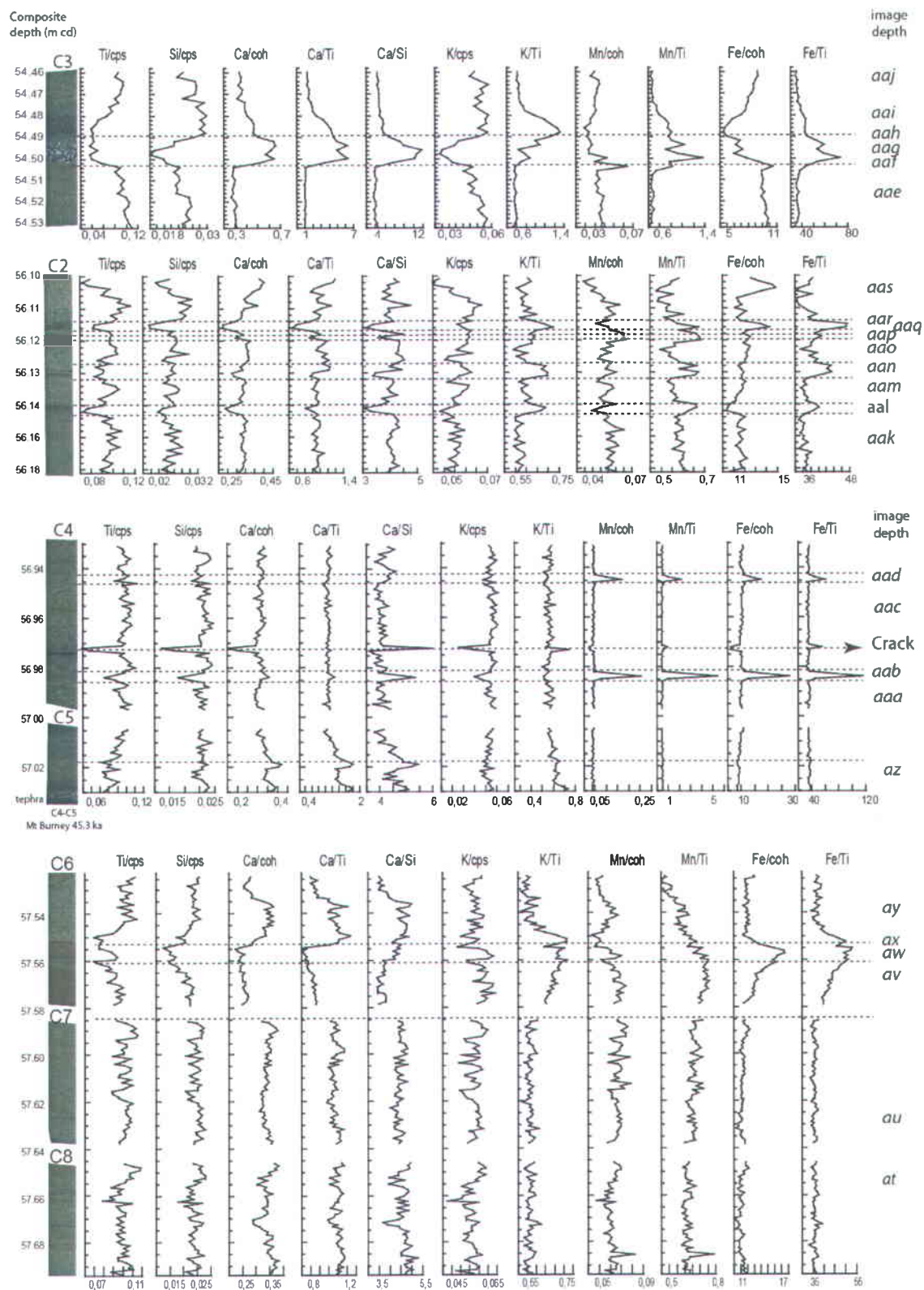
Figure 4.3 shows images of thin sections (labeled C) in cross-polarized light cropped and adjusted to core depth. These cross-polarized light images reflect the overall variations of grain size. In the following description, microfacies in thin-sections from Figure 4.3 are described from the bottom to the top, defining coarse, medium and fine grains as sand, silt and clay dominated facies, respectively. Microscopic description below uses μ -XRF results (Figure 4.3), BSE images of ROIs (Figure 4.4) and grain size analysis of those ROIs (Table 4.1 and Annex 6-9). Letters in *italic* represent ROIs.

C27-C25 (92.71 – 92.54 m cd)

Along these thin sections, cross-polarized light images show fine grains (C27, at the bottom), then very thin laminations (C26, in the middle), and finally coarse grains (C25, on the top). ROI *a* corresponds to silts, followed by a drastic transition (*b*) to a silty clay layer (*c*). ROI *d* and *e* show very thin laminations, consisting of an alternation of grain-supported rounded silt and sand particles and clay layers. From ROI *a* to *e*, we can observe a general decrease in Ti, Si and Ca signals. Mn and K remain quite stable while Fe increases. Concerning element ratios, Ca/Ti and Ca/Si slightly decrease while K/Ti drastically increases at ROI *b*, and then remains stable. Mn/Ti and Fe/Ti gradually increase. Then, from ROI *f* to *j*, the following microfacies alternate: sandy silt, sands, clays, and finally silty sands. Ti, K, Mn and Fe generally decrease from ROI *f* to *i* and finally increase in ROI *j*. Si and Ca values are high in sands and silty sands (*g*, *i*, and *j*) and low in clays (*h*). Regarding element ratios, Ca/Ti and Ca/Si follow the Ca trend except in ROI *j*, where they gradually decrease. K/Ti, Mn/Ti and Fe/Ti are generally low and stable in sands and silty sands (*g*, *i*, and *j*) and high in clays (*h*).

C24-C22 (80.26 – 80.08 m cd)

Overall, C24-22 display high color variability, from light coarse materials to brown layers. These thin sections show non-laminated sediments composed of sandy silts (*k*) with some multi-millimeter gravel (ROI *l* shows the phaneric matrix of the gravel) and some aligned brown spots (*m*). C23 displays non-laminated sandy silts (*p*) with one organic-rich layer (*n*, *o*). C22 shows very coarse grains with some multi-millimeter gravels (*r*) and one layer composed of Fe- and Mn-rich minerals and macrophytes (*q*). Along these three thin sections, Si and K are generally stable with drops in ROIs *q*, *l* and *k*. Ti remains also generally stable and low with a drop in ROI *q* and some peaks in ROI *r*. Ca have the same behavior except in ROI *q*. Fe- and Mn-rich minerals in ROI *q* lead to a huge variation in Fe and Mn signal. Except in these facies, Fe and Mn remain stable and low. K/Ti follows the K signal but drops in ROI *o*, and do not drop in ROI *q*. Ca/Ti and Ca/Si display similar variation to Ca, except for the largest Ca/Ti peak that appears in ROI *q*. Fe/Ti and Mn/Ti show the same variability than Fe and Mn, respectively.



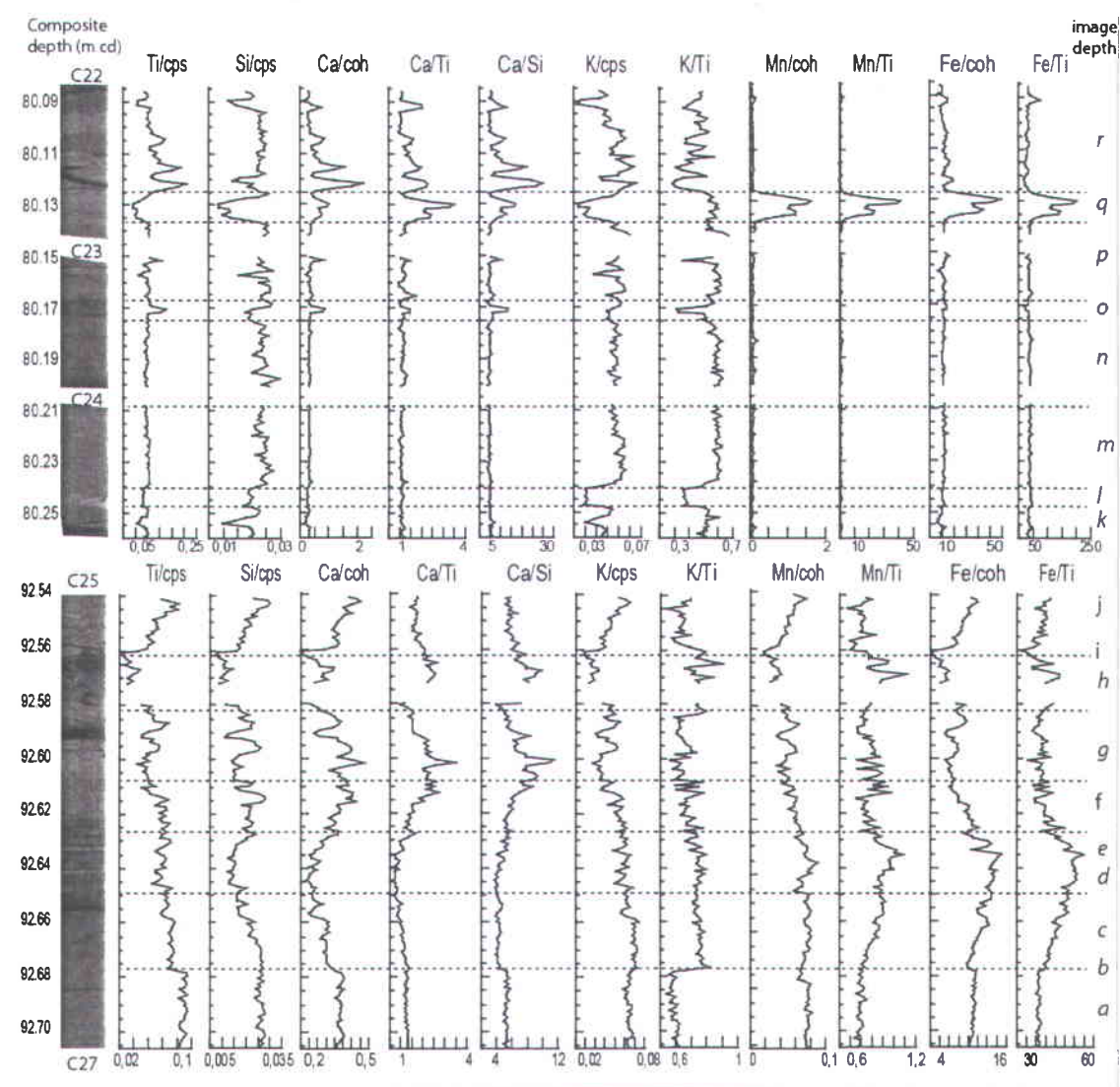


Figure 4.3: from left to right: meters composite depth of thin sections (m cd); Cross-polarized light images of thin sections; μ -XRF elements and ratios; Region of interest with their depth. Horizontal dotted lines delimit the sedimentary interval representative of each ROI. Each ROI is placed exactly at its corresponding depth. Thin section C3 show a very thin tephra of an unknown origin.

C21-C19 (78.02 – 77.86 m cd)

Generally, C21-19 show a layer of coarse grains, followed by oblique thin laminated layers of fine grains to coarse grains. Then, we can see alternations of coarse and fine grains layers. These thin sections correspond to a redeposited tephra. Indeed, BSE images of ROIs *t* to

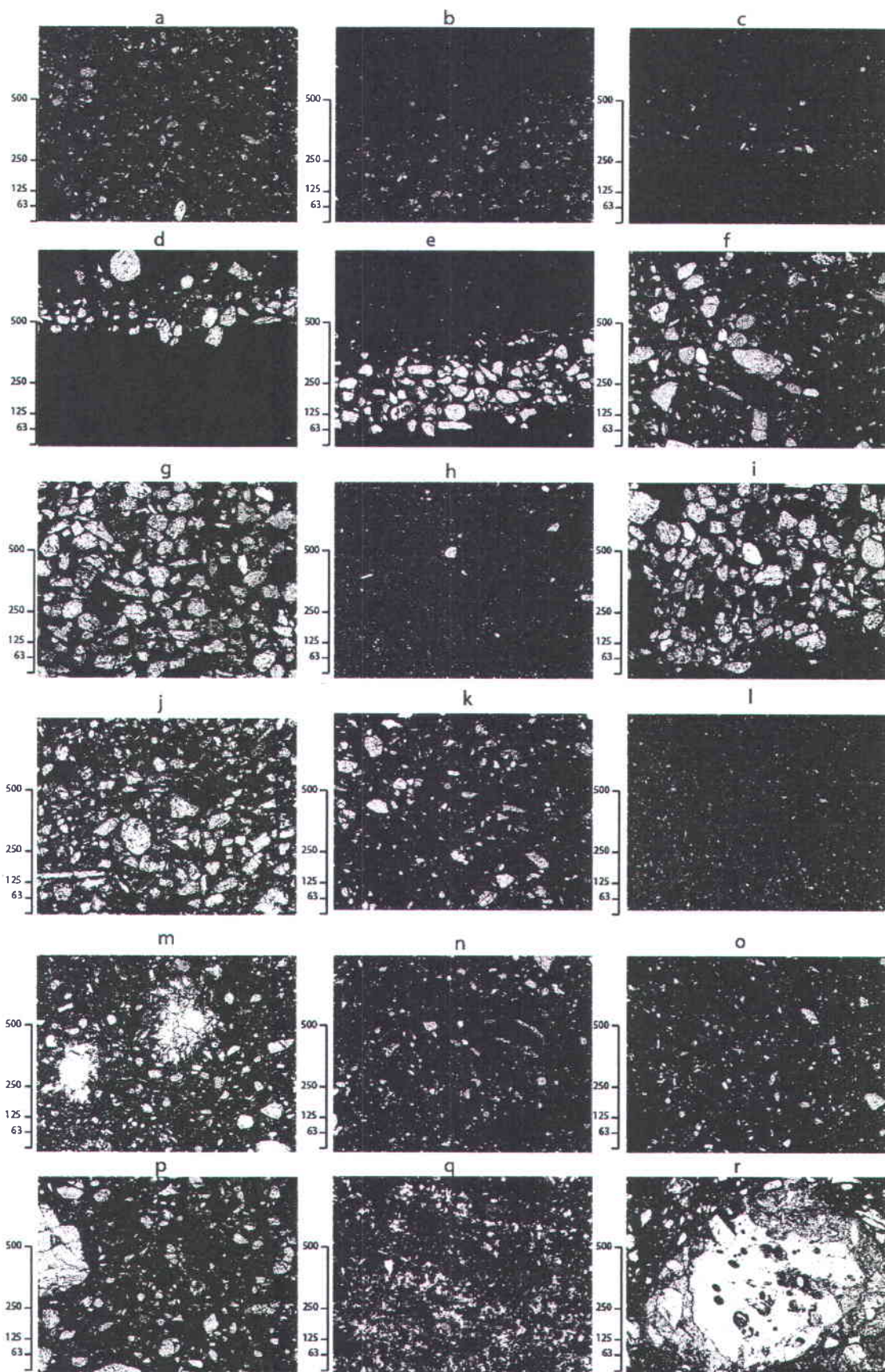
aa, sediment is mainly composed of micro fragments of pumices (micropumices) that were previously detected and described by Haberzettl et al. (2007) and Jouve et al. (2012). Nonetheless, these microfacies show a range of hydrodynamic conditions (Figure 4.4). Micropumices stop drastically after ROI *aa*. Then, sediments start to alternate from silty sands to sandy silts (*ab*, *ac*). Along the intervals where micropumices are present, (1) Ti and Fe remain quite low, (2) Si and Ca show some variability but peaks are not present, (3) K is quite high in clay sediments (*x*, *z*), (4) Mn stays low and stable and (5) Ca/Si, Ca/Ti and Fe/Ti are higher. None of these ratios follow the variability of Ca or Fe, respectively. In fact, they rather reflect the inverse variability of Si and Ti. K/Ti and Mn/Ti follow the signal of K and Mn, respectively. Mn shows a remarkable peak at the end of the redeposited tephra.

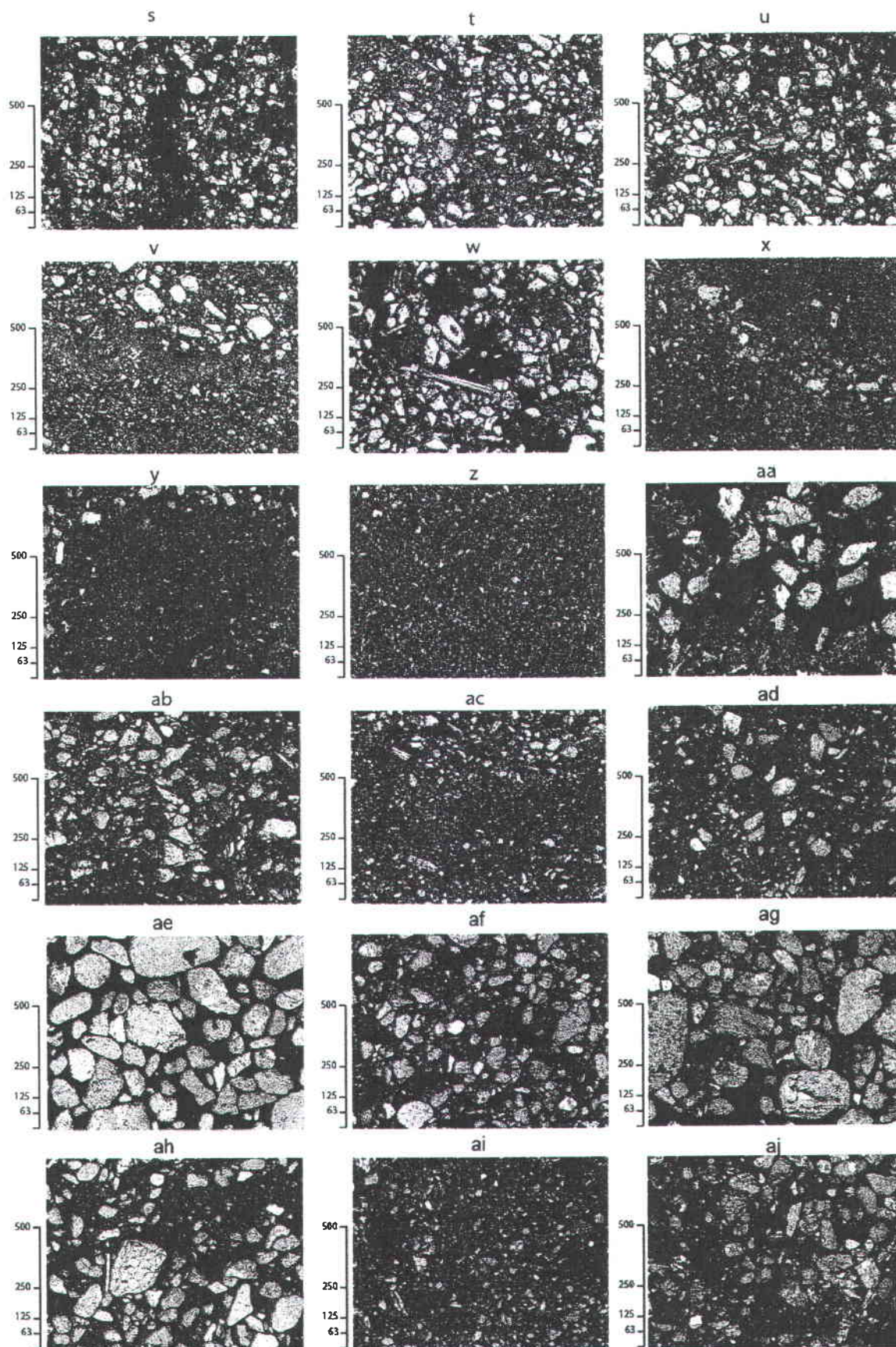
C17-C15 (65.27 – 65.10 m cd)

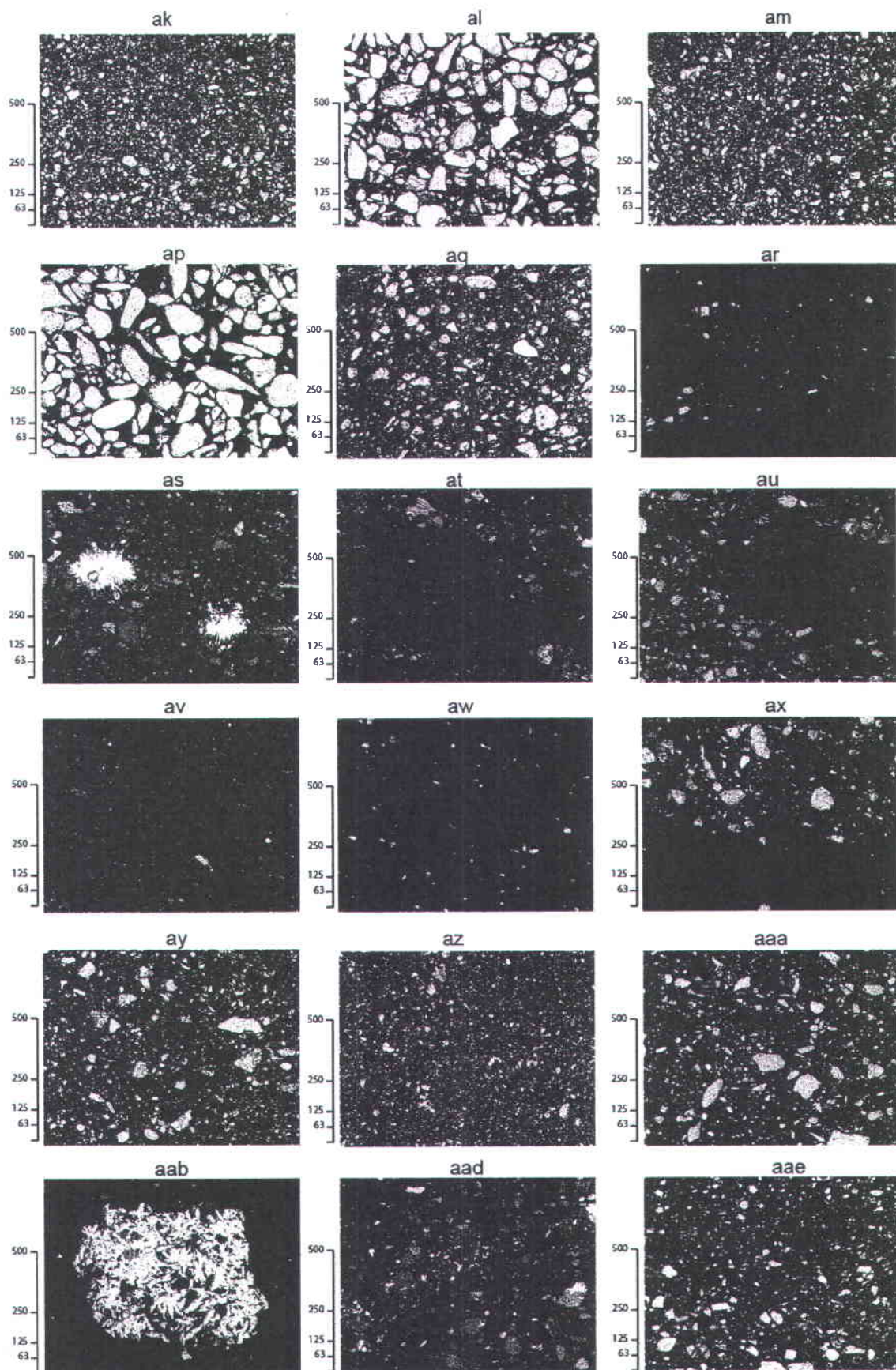
C17-15 generally display non-laminated medium to coarse sediments. These thin sections consist of an alternation of sands or silty sands (*ae*, *ag*, *ah*, *aj*, *al*) and sandy silt (*ad*, *af*, *ai*, *ak*, *am*). Except for ROI *al*, each sand or sandy silt layer corresponds to Si and Ca peaks. Ti is low, or decreasing, in these sediments. Conversely, Ti peaks occur within silty sand layers. The largest Mn peak occurs at ROI *af*. Ca/Ti, Ca/Si and Mn/Ti generally follow the trend of Ca and Mn. K/Ti and Fe/Ti usually display similar variability than Ti, especially in coarser layers.

C10-C9 (58.75 – 58.64 m cd)

C10 displays alternations of coarse, medium and fine grains that were previously described in section 4.2.1. Concerning μ -XRF analysis, Si and Ca are high in sands (*ap*) and low in silty clays (*ar*). Ti is low in sands (*ap*), high in silts (*aq*). K and Fe are low in sands (*ap*) and high in clays (*ar*). Mn remains quite stable from sands (*ap*) to silty clays (*ar*). C9 displays homogenous non-laminated coarse grains. ROI *as* shows very thin lamination of brown spots (like those in ROI *m*) corresponding to Ti, Si, K and Mn peaks. Nevertheless, all along thin section C9, Ti, Si and K show high amplitude of variation. Only Mn displays a distinct peak.







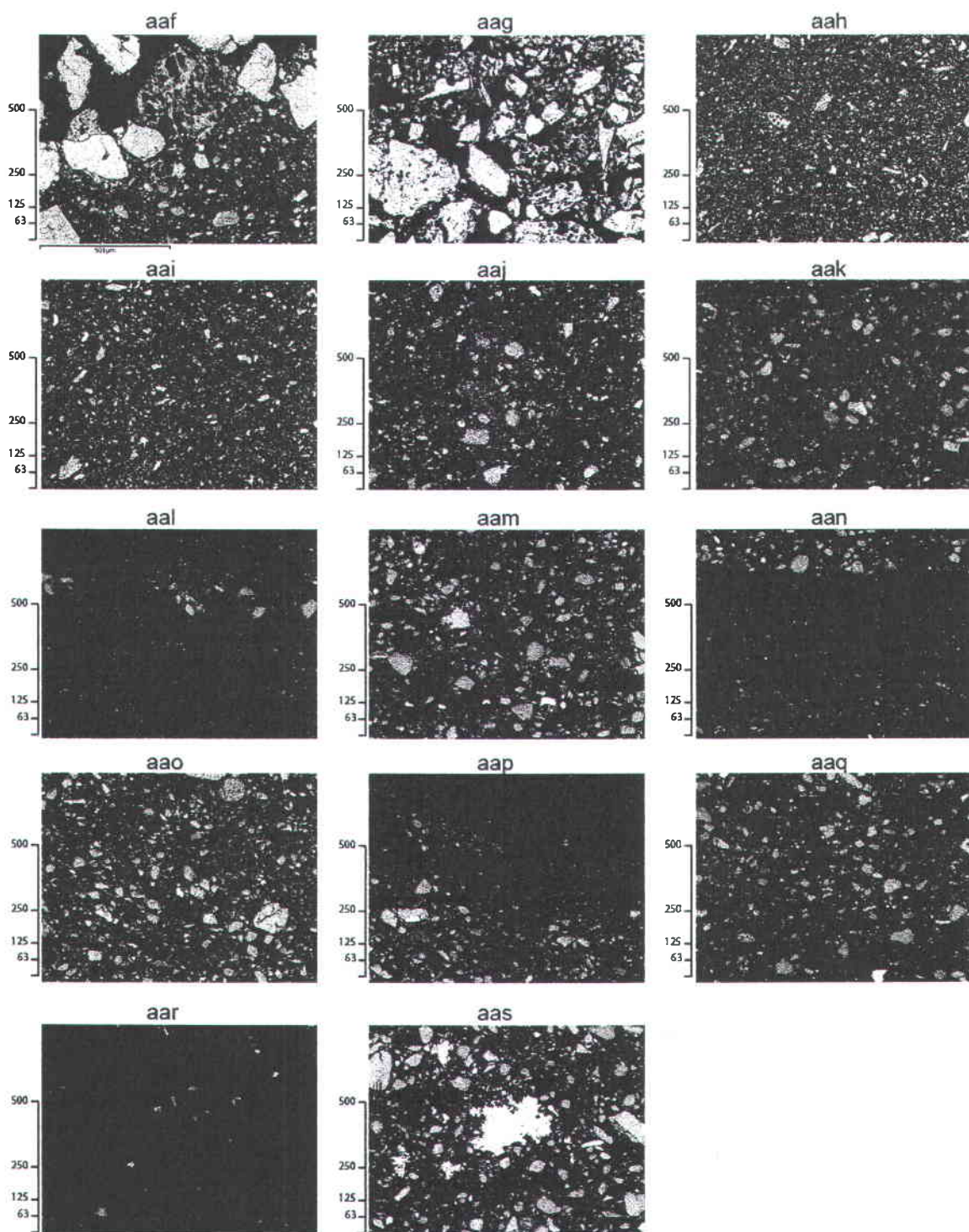


Figure 4.4: Each ROI is a unique BSE image of 1024*768 μm size. See positions of ROIs in Figure 4.3. Scale (in μm) on the left side highlights the general grain size distribution within each BSE image.

Table 4.1: Grain size results of ROIs retrieved by image analysis, with numbers of particles detected (n), 1-percentages of black pixels on image pixels (1-P%), and total percentages of silts (%silt) and sand (%sand). Depths of each ROI are available in Figure 4.3. ROIs are observable in Figure 4.4.

ROI	n	1-%P	%silt	%sand
a	2004	83,242	96,1648148	3,8351852
b	1979	89,036	100	0
c	2278	92,227	100	0
d	286	88,686	35,6692531	64,3307469
e	597	81,941	75,6033897	24,3966103
f	1122	75,336	37,5987696	62,4012304
g	520	55,184	43,8057603	56,1942397
h	4373	79,926	100	0
i	1043	61,785	43,6214907	56,3785093
j	1458	58,411	52,7111167	47,2888833
k	1369	81,877	76,3523903	23,6476097
p	1583	69,228	21,419766	78,580234
s	1783	69,645	92,9332243	7,06677573
t	2370	56,801	80,2430136	19,7569864
u	1750	57,2	59,484696	40,515304
ab	1423	68,828	56,4488197	43,5511803
ac	3082	72,674	92,8043523	7,19564766
ad	1363	78,127	57,0214776	42,9785224
ae	121	36,615	3,44910666	96,5508933
af	868	65,463	45,2360898	54,7639102
ag	421	42,953	6,66932811	93,3306719
ah	722	60,961	24,2008677	75,7991323
ai	2128	78,35	95,6093863	4,39061374
aj	1401	57,646	34,0655095	65,9344905
ak	3175	63,405	100	0
al	1044	46,23	29,2851869	70,7148131
am	3178	63,424	94,1650052	5,83499484
aw	284	97,949	100	0
ay	1955	77,238	63,4026696	36,5973304
aaa	1593	78,4	54,946051	45,053949
aak	1738	79,77	95,6606788	4,33932118
aam	1967	74,922	70,3221854	29,6778146
aao	1989	71,932	67,9519328	32,0480672
aaq	1550	80,079	88,9932088	11,0067912

C8-C6 (57.69 – 57.52 m cd)

C8-C7 show an homogenous coarse grains with some millimeter dark and rounded inclusions (*at*, *au*). These inclusions are clay aggregates. Section C6 shows drastic changes in microfacies textures: clays (*av*) at the bottom, then silty clays (*aw*) and finally sands (*ay*). Clay aggregates lead to noisy signals for all elements and ratios in thin sections C8 and C7. Then, in ROI *av*, Ti, Si, Ca and Mn drop. K is quite high but the noisy signal precludes distinguishing any trend. Fe increases steadily from ROI *av* to *aw*. Ti and Mn slightly increase in ROI *aw* while Ca and Si remain low. ROI *ax* marks a drastic change in elemental composition: Ti, Si and Ca increase rapidly in ROI *ay* while Fe drops drastically. Ca/Ti and Ca/Si follow the Ca signal. K/Ti rather reflects more the inverse variability of Ti, and generally displays similar variations to Fe and Fe/Ti.

C5-C4 (57.04 – 56.93 m cd)

C5-C4 contains the Mt Burney tephra (45.3 ka cal. BP, Wastegard et al., 2012) at the bottom that is followed by homogenous coarse grains with some brown spots. The tephra layer is overlain by micropumice-rich sediments (*az*). This is followed by silty sands (*aaa*) until the end of thin section C4 (*aad*). These sediments are also composed of two very thin laminations of brown spots, similar to those in thin section C24. Ti starts with low values in ROI *az*, then steadily increases in ROI *aaa*. It remains generally stable with a drop in ROI *aab* and *aad*. Si follows a similar evolution. Ca starts quite high in ROI *az*, then decreases slightly above, increases again in ROI *aab* to finally keep quite stable values until the end of thin section C4. K stays stable all along the ROIs except in ROI *aab*, where it slightly decreases. Fe and Mn are low and stable with two well-delimited peaks in ROIs *aab* and *aad*. Ca/Ti generally follows Ca while Ca/Si shows two peaks: the first at the end of ROI *az*, and the second in ROI *aab*. K/Ti, Mn/Ti and Fe/Ti follow the signal of K, Mn and Fe, respectively.

C2 (56.18 - 56.10 m cd)

Generally, C2 displays alternations of coarse grains and very thin and dark laminations. Along this thin section, sediments drastically change from clays (*aal*, *aan*, *aap*, *aar*) to silty sand

(*aak*, *aam*, *aao*, *aaq*, *aas*). Within clay layers, Ti, Si and Ca decrease. K generally increases, except for ROI *aas*. Mn remains stable, except for ROI *aas*. Fe is usually stable until ROI *aaq*, where it increases rapidly. We note one Fe peak in ROI *aas* that corresponds to brown spots. Ca/Ti and Ca/Si show similar variability than Ca. K/Ti, Mn/Ti and Fe/Ti show an opposite trend from the Ti signal.

C3 (54.53 - 54.46 m cd)

Overall, C3 displays a very thin tephra of unknown origin in the middle of the thin section around 54.5 m cd. Note the high birefringence of the aforementioned tephra. Before its deposition we can see the absence of micropumices in sediments (*aae*). Then, the tephra displays coarse minerals and micropumices (*aaf*, *aag*). After, sediment is composed of abundant (*aah*, *aai*) to scarce (*aaj*) fine micropumices. Ti and Fe start with high values in ROI *aae*, and then drastically drop in ROIs *aaf*, *aag*, and *aah*. Then, they increase slightly (*aai*) to finally reach its original values (*aaj*). Si and K show similar variations to Ti and Fe, except that they start to increase directly after the tephra in ROI *aai*. Ca evolves in the exact opposite way of Ti. Mn remains quite low all along the thin section with a peak at the end of ROI *aae*. Ca/Ti and Ca/Si evolve like Ca. K/Ti starts low (*aae*), increases in ROI *aaf*, and decreases steadily at the end of the tephra deposition (*aai*). Mn/Ti and Fe/Ti increase only in the tephra layer.

4.4 Discussion: link between grain-size and μ -XRF

4.4.1 Silica

As demonstrated with microscopic descriptions, Si is abundant in sand-rich facies such as the ones similar to ROI *ap*, from thin-section C10 (Figure 4.2 and Figure 4.3). This is consistent with many lake studies (Harrison, 1995; Cohen, 2003; Cuven et al., 2010, Hahn et al., submitted) revealing that lakes with quartz-rich watersheds display Si variations mainly related to grain size. Indeed, the absence of correlation between BSi and Si profiles along the PASADO sedimentary sequence (106.9 meters long) precludes any interpretation of Si in terms of biogenic silica content (Hahn et al., submitted). At the eastern shore of the lake, Pleistocene basal till rich in coarse

grains (Zolitscka et al. 2006) could be a major source of quartz. However, Si is low in coarse-grained micropumices as it is particularly obvious in thin section C3 (*aaf*, *aag* and *aah*) and in agreement with Jouve et al. (2012).

4.4.2 Titanium

Figure 4.2 and Figure 4.3, shows that Ti is higher in silts, and lower in sands and clays (thin section C10, ROI *aq*), an observation consistent with Cuven et al. (2010). As demonstrated by Zolitschka et al. (2006), silt grains are also present in the Pleistocene basal till and fluvioglacial deposits around LPA, and probably represent one of the main sources of Ti within the sediments. These particles are also rich in Fe, as evidenced in thin sections C17-15 (ROIs *af*, *ai*, *am*). Nevertheless, an increase in Ti content does not always reveal an increase in silt concentration, because this could be due to a decrease in micropumice content (Figure 4.3, thin section C19, ROI *ab*). This observation was already made by Jouve et al. (2012). Indeed, Ti remains low from ROIs *t* to *ab*, which corresponds to the interval where micropumices are abundant. Low Ti and Fe in micropumice-rich intervals, points to a felsic source from the Andes, according to 275 analyses of glass shards from tephras at Laguna Potrok Aike (Wastegard et al., 2012).

4.4.3 Calcium

Our results show that the increases in calcium are mostly driven by coarse material inputs, in agreement with Kastner et al. (2010). These authors conclude that Ca enrichment comes from the erosion of the basalt outcrop located at the southern shore of the lake. This is of particular interest because the calcium signal can be interpreted in several ways for Laguna Potrok Aike sediments. Indeed, Ca measured by μ -XRF reveals calcite precipitation of lorica of *Phacotus lenticularis* (green alga) during the Late Glacial (Haberzettl et al, 2007; Jouve et al., 2012), and autochthonous calcite precipitation during the Holocene (Haberzettl et al, 2007). In order to eliminate any detrital input of Ca-rich minerals, these authors used Ca/Ti and Ca/Si ratios as proxies for autochthonous calcite precipitation. Almost no calcite was found with XRD analysis during Glacial times (Nuttin et al., 2012). Indeed, most of the time, Ca/Ti and Ca/Si follow Ca signal and revealed sand layers (Figure 4.3 and Figure 4.4). Therefore, the Ca/Ti and Ca/Si ratios

reveal allochthonous input of sand during Glacial times, can be used as proxies for *Phacotus lenticularis* during the Late Glacial, and autochthonous calcite precipitation during the Holocene.

4.4.4 Potassium

Potassium content varies substantially from a thin section to another. Indeed, in thin sections C27-C25, K is high in clay-rich ROI *c*, low in clay-rich ROI *h*, and high on top of sand-rich ROI *j*. In thin section C10, K increases in clay-rich ROI *ar*, while it increases only in one of the three clay laminations in thin section C2. In thin section C17, K reaches its higher values on the top of a little sand event (*ae*). Finally, thin sections C8-C7, which are composed of clay aggregates and sands, reveal a very noisy K signal, further illustrating its contrasting XRF response. Therefore, K could reveal either clays or sand-rich events, preventing its use as a grain-size indicator along the entire sedimentary sequence.

4.4.5 Iron and titanium

Considering the entire sedimentary sequence, Fe is generally in phase with Ti (Hahn et al., submitted). As shown in thin sections C17-15 (ROIs *af*, *ai*, *am*), these elements are both abundant in fine silts, but barely present in sand layers, mainly rich in Si and Ca (see section 4.1 and 4.3). The bottom of thin section C10, where Fe and Ti are low (Figure 4.3) is a prime example of this relationship. Moreover, Fe and Ti are also poorly concentrated in micropumices (Jouve et al., 2012), as attested by thin sections C21-C19 (ROIs *t* to *aa*).

However, some microfacies reveal opposite Fe and Ti trends. More specifically, enhancement of Fe corresponds to a drop in Ti in the following microfacies:

- Transition from clays (ROI *b*) to very thin laminations made of clays and sands (ROI *e*).
- Transition from silt to clay layers (*aq* to *ar*; *aaq* to *aar*).
- In vivianite concretions (brown spots) (see section 4.4.6).
- Minerals from basalt rocks (see section 4.4.6)

Concerning ratios, Fe/Ti peaks follow the trend of Fe/coh in ROIs *c*, *d*, *e*, *ar*, *av*, *aw*, *aal*, *aan* and *aar*, and are associated with clays and silty clays. This highlights the high Fe content in clays (Koinig et al., 2003; Cuven et al., 2010). However, Fe/Ti peaks are also present within sand

events (*ae* and *ap*, Figure 4.3), which are characterized by a drop in both Fe and Ti. These peaks are essentially due to low Ti content, close to the detection limit in these microfacies (Figure 4.3). The Fe/Ti ratio also shows its highest values during micropumice intervals due to low Ti and Fe content (Jouve et al., 2012). Therefore, Fe/Ti peaks can be related to high clay content, high micropumice content, or sand events.

4.4.6 Iron and manganese

Fe- and Mn-rich minerals were detected at several depths and seem to be related to four different origins. We detected them in thin sections C22 (ROI *q*, Figure 4.3), C9 (ROI *as*) and C4 (ROI *aab*, *aad*).

The first origin concerns ROI *q*, which appears just below a very coarse material deposit composed of rock fragments and organic macroremains. These organic macroremains probably come from paleoshorelines (Haberzettl et al., 2005). A volcanic rock (ROI *r*, Figure 4.3), just above ROI *q*, could be at the origin of Fe and Mn enrichments. We noted the same pattern in thin section C18 presented in Figure 4.5. This Figure shows Fe and Mn peaks coincident with the oblique brown line through the sediment. This Fe- and Mn-rich oblique line has the same width as a millimeter-size rock and follows its contour line, which suggests a close relation between them. EDS measurements of these crypto minerals and those of thin section C22 (Table 4.2; Figure 4.6, ROI *aat*), show a relative chemical composition close to basalt rocks present in the Pali Aike Volcanic Field (Skewes and Stern, 1979).

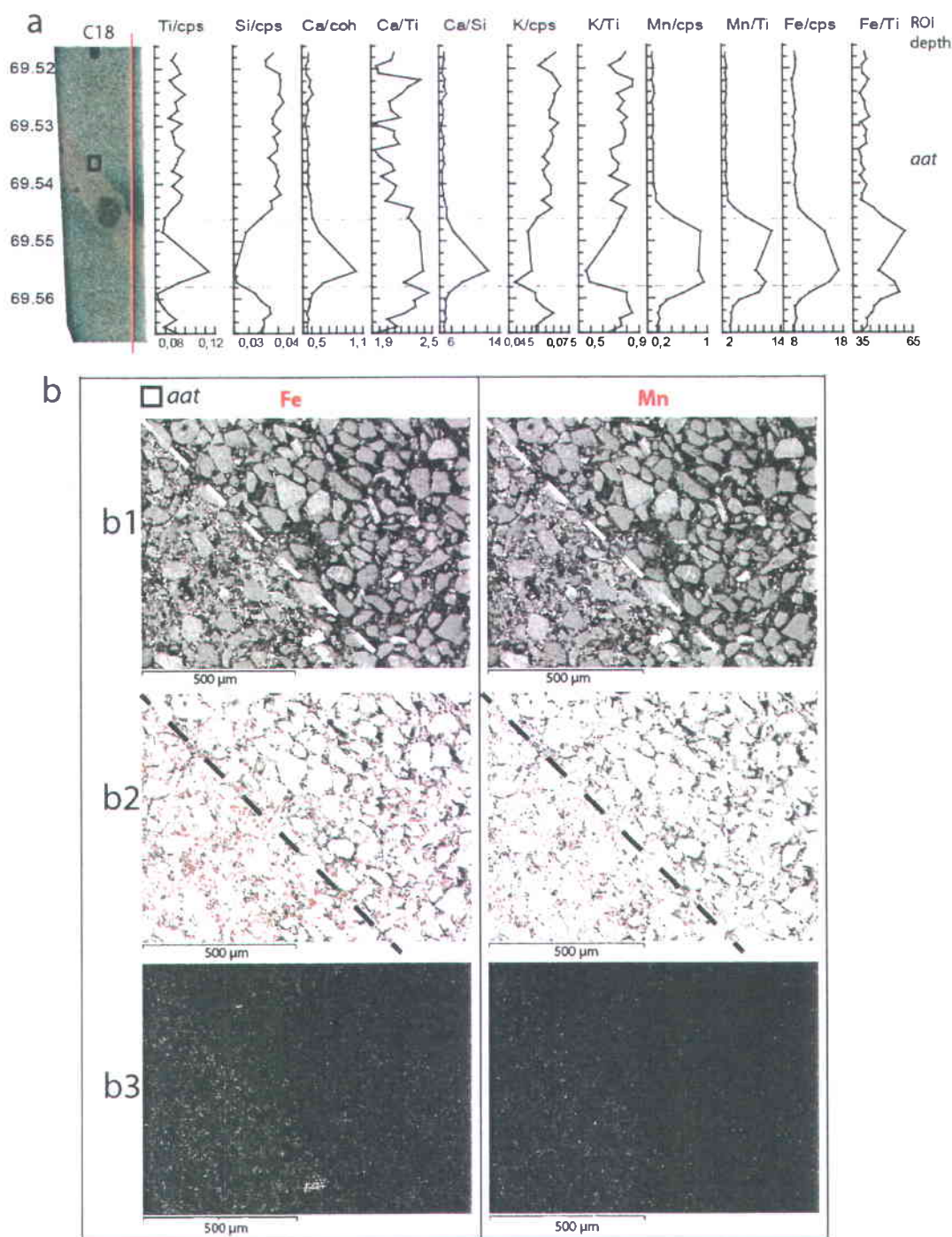


Figure 4.5: a: From left to right: meters composite depth of thin section C18. Cross-polarized light image of thin section C18. μ -XRF elements and ratios. Horizontal dotted lines delimit Fe- and Mn-rich sediments from regular facies. Vertical red line defines the exact way taken by the x-rays. Small black square indicate location of the ROI where SEM-EDS analysis were conducted. b: SEM-EDS analysis showing distribution of Fe and Mn (in red) on the original (b1) and cleared up (b2) BSE image. b3 represents only pixels with relative high Fe and Mn content. Oblic black, and white dotted lines, delimit sediments rich (bottom left) and poor (top right) in Fe and Mn.

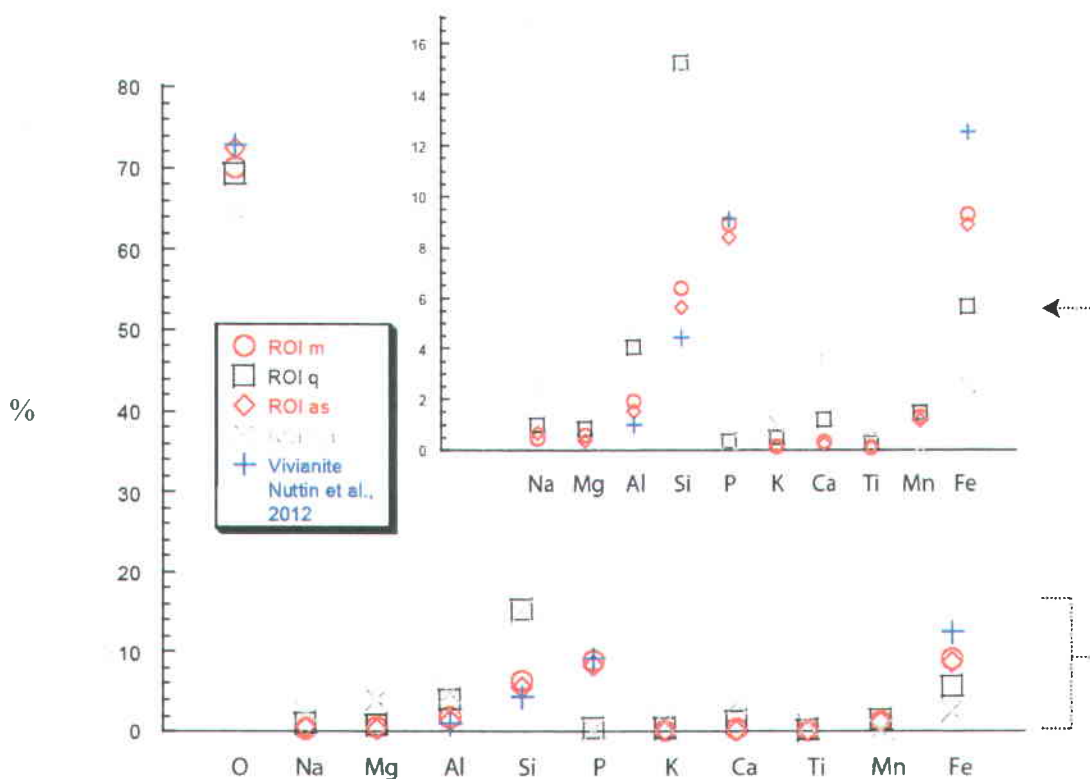


Figure 4.6: EDS analyses on ROI *m*, *q*, *as* and *aat*, plotted with EDS results on vivianite described in Nuttin et al. (2012). Note that ROI *m* and *as* (in red) show values close to vivianite, contrary to ROI *q* and *aat*, and especially for Al, Si, P and Fe.

The second origin is illustrated by thin sections C9 (*as*) and C4 (*aab*, *aad*) (Figure 4.3), where brown spots in cross-polarized light are aligned through very thin layers. Results from EDS analyses of these minerals (Table 4.2, Figure 4.6) are close to those of vivianite described by Nuttin et al. (2012). Indeed, thin section C4 corresponds to the depth where vivianite concretions were found (Nuttin et al., 2012). The Mn peak would correspond to a mixture of reddingite ($\text{Mn}_3^{2+}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) and vivianite, because in naturally reducing environments, the most stable phosphate mineral is a solid solution of these minerals rather than a pure phase (Nriagu and Dell, 1974).

Table 4.2: EDS results for ROI *m*, *q*, *as*, *aat* and those of vivianite sample in Nuttin et al., 2012 in weight and atomic percentages. Results of O, Al, Si, P, and Fe for ROI *m*, *as*, and vivianite are written in bold italic to enlighten the similarity between these values.

Elements	ROI <i>m</i>		ROI <i>q</i>		ROI <i>as</i>		ROI <i>aat</i>		Vivianite Nuttin et al., 2012	
	Weight%	Atomic%	Weight%	Atomic%	Weight%	Atomic%	Weight%	Atomic%	Weight%	Atomic%
O K	49,17	70,17	50,83	69,38	51,84	72,5	48,56	64,88	50,58	72,79
Na K	0,5	0,5	1,11	1,00	0,72	0,7	2,75	2,56		
Mg K	0,69	0,65	0,99	0,84	0,44	0,41	4,66	4,09		
Al K	2,32	1,96	5,05	4,05	1,9	1,57	6,02	4,77	1,2	1,02
Si K	7,93	6,45	19,62	15,25	7,11	5,66	19,96	15,19	5,44	4,46
P K	12,14	8,95	0,51	0,34	11,69	8,44	0,45	0,31	12,34	9,17
K K	0,33	0,19	0,93	0,51	0,31	0,18	1,9	1,04		
Ca K	0,6	0,34	2,26	1,23	0,48	0,27	6,89	3,67		
Ti K	0,27	0,13	0,61	0,29	0,28	0,13	1,76	0,79		
Mn K	3,24	1,35	3,68	1,48	2,96	1,21	0,35	0,14		
Fe K	22,8	9,32	14,47	5,68	22,27	8,92	6,7	2,56	30,44	12,55
Totals	99,99	100,01	100,01	100,01	100	99,99	100	100	100	99,99

The third origin concerns ROI *d* and *e*, which display a gradual increase of Fe and Mn. This trend, in relation with very thin laminations of sand and clay, could be related to several periods of ice cover during winter (see details in section 4.6). This could only be possible with a substantial decrease in westerlies. In consequence, less westerlies, resulting in less water column mixing, lead to the progressive enrichment of dissolved Fe and Mn at the oxic-anoxic boundary in a context of oxygen depletion in the deep basin (Cohen, 2003; Gobeil et al., 1997, 2001) (see details in section 4.6).

Finally, several other intervals experienced noticeable fluctuations of both Mn and Fe. On top of thin section C25, Mn and Fe increases in the sandy silt ROI *j*. A similar observation can be done for ROI *af* (C17, Figure 4.3), which overlies a turbidite (ROI *ae*, C17, Figure 4.3). Moreover, in thin section C19, on the top of the micropumice turbidite, a well-delimited Mn peak is present, and a significant increase in Fe (ROI *ab*). Explanations for these latter variations remain hypothetical. However, the following assumption can be made: when the sedimentary depositional context is stable, the oxic-anoxic boundary is close to the water/sediment interface (Cohen et al., 2003). During an abrupt mass deposit event, trace metals accumulated at the oxic-anoxic boundary, like Mn and Fe, may remain trapped in the sediment (Hahn et al., submitted).

As a result, Mn and Fe should have been preserved at the bottom part of this mass event. However, when the texture of this mass event is grain-supported (*i, ae*), or composed of micropumices (*aa*), sediments are highly porous; and a rapid diffusion of Mn and Fe oxides throughout the turbidite, that later enriched the new oxic-anoxic boundary at the upper part of a turbidite, is consequently possible.

In summary, several post-depositional changes could be related to Fe and Mn peaks: (1) the dislocation of volcanic rocks, leading to precipitation of Fe- and Mn-rich minerals; (2) vivianite and reddingite concretions; (3) redox mobilization in sediments related to changes in water column mixing and oxygenation in the deep basin (Cohen, 2003) and (4) abrupt mass deposit event (Granina et al., 2004).

4.5 Identification of redeposited sediments

According to Kliem et al. (2012), thin sections C27-C25, C24-C22 and C21-C19 belong to redeposited intervals based on careful macroscopic and stratigraphic observations. This diagnosis is confirmed by our microscopic analyses in thin sections C24-C22 that are composed of coarse materials incorporating paleoshoreline macroremains, while the interval including thin sections C21-C19 is a turbidite mainly composed of micropumices (Figure 4.3 and Figure 4.4). However, thin sections C27-C25, despite two unconsolidated sand layers (ROIs *g, j*, Figure 4.3 and Figure 4.4), display silts, clays and fine laminations attesting of pelagic deposition and do not reveal any erosive contact. Second, drastic transition from silt to clay (ROI *b*) reveals more distal deposition, probably related to rapid lake level rise. Third, alternation of very thin laminations of clay and sand (ROIs *d-e*) attest the occurrence of several ice cover periods during the winter (see details in section 4.6).

These non-redeposited sediments in thin sections C27-25 belong to the interval between 45 and 51 ka cal. BP (Kliem et al., 2012), which encompasses the Antarctic Warm Event 2 (Fischer et al., 2006). Because lacustrine sediments display intricate sedimentary depositional contexts, these microsedimentological investigations demonstrate the need for a systematic screening of ambiguous redeposited sediments to improve the establishment of composite sedimentary sequences and consequently their age models.

4.6 Discussion: glacial sedimentary microfacies

Several paleoenvironmental interpretations can be derived from microfacies descriptions. Some periods related to changes in wind patterns or permafrost formation were detected. Characterization of the wind signal is not obvious at Laguna Potrok Aike, because it cannot be directly deduced from grain morphologies. Indeed, westerlies are strong enough to load eolian fraction of particles eroded by wave action from bank erosion (Kastner et al., 2010), before being spread on the lake. Nevertheless, very thin sand laminations are mainly composed of grain-supported rounded coarse silts and fine sands particles (Figure 4.4 and Annex 6-9) that represent the first fraction moved by wind and kept in suspension (Tucker, 1991). Thus, they could be related to eolian grain deposits. These grains were probably trapped on the lake ice and later dropped in the distal basin after the ice break-up (Francus et al., 2008). As a result, very thin laminations of clays would represent the finest particles settling during ice-covered winter months (Lamoureux et al., 1999). Thus, successive microfacies from silt to very thin laminations (ROIs a-e) are interpreted as progressive elevation of the lake level created by less westerly winds and more easterly winds, bringing more precipitations from the Atlantic Ocean (Mayr et al., 2007). Consequently, less mixing in the water column could have resulted in oxygen depletion in the deep basin, leading to enrichment of Fe and Mn at the oxic-anoxic boundary in the sediments (Cohen, 2003) (ROIs d, e).

Relic sand-wedges were discovered in the vicinity of the lake (Kliem et al. 2012), and attest of permafrost formation in cold and arid conditions (Péwé, 1959; Mackay, 1974; Karte, 1983; Bockheim et al., 2009). They are composed, among others, of aggregates of clay (Kliem et al., 2012). Their presence was detected (*at*, *au*), and is certainly linked with the presence of permafrost. More precisely, their presence certainly reveals periods of permafrost dislocations at the end of the winter period.

4.7 Conclusions

This work complements ten years of sedimentary investigations using XRF (Haberzettl et al., 2007, 2009; Hahn et al., submitted) and μ -XRF (Jouve et al., 2012) analysis at Laguna Potrok Aike. Twenty-two thin sections were investigated using μ -XRF, SEM-EDS and grain size analyses along the Last Glacial interval. The results revealed that similar microfacies might have

different geochemical signals and vice versa. Specifically, our results show that Ca, Ca/Ti and Ca/Si signals attest of sand deposits while they reveal *Phacotus lenticularis* occurrences during the Late Glacial and autochthonous calcite precipitation during the Holocene. Potassium could reveal (1) clays or (2) turbidites. High Fe content is related to (1) clay, or (2) silt, or (3) vivianite. Low Fe content reveals high sands and/or micropumices. Fe/Ti peaks are related to (1) high clay content (2) high micropumice content or (3) sand events. Simultaneous Fe, Mn, Mn/Ti and Fe/Ti peaks can reveal (1) dislocation of volcanic rocks, (2) redox mobilization of Fe and Mn in sediments, (3) vivianite concretions and (4) abrupt mass deposit events. Finally, Si and Ti reveal sand and silt respectively, but only when sediments are devoid of micropumices. Both very thin laminations and clay aggregates are episodic microfacies that occurred within our 22 thin sections investigated. They were put forward to highlight the fact that paleoenvironmental reconstructions can also be derived from grain size and geochemistry comparisons.

The range of possibilities that resulted in the same geochemical signature is so wide that it precludes the use of geochemical proxies for the whole sedimentary sequence. This observation cautions against the use of geochemical proxies along other long lacustrine sedimentary sequences without a careful check of its sedimentology at the microscopic scale. It obviously warns against the application of the interpretation of the geochemical signal made in one site to another.

Acknowledgments

This research was supported by the International Continental Scientific Drilling Program (ICDP) in the framework of the "Potrok Aike Maar Lake Sediment Archive Drilling Project" (PASADO). Funding for drilling was provided by the ICDP, the German Science Foundation (DFG), the Swiss National Funds (SNF), the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), the Swedish Vetenskapsradet (VR) and the University of Bremen. NSERC's Special Research Opportunities (SRO) and discovery grant to PF provided further support for a PhD fellowship to GJ and analytical expenses. We thank the members of INRS-ETE for the valuable comments. We also thank the staff of INTA Santa Cruz and Rio Dulce Catering as well as the Moreteau family and the DOSECC crew for their invaluable help in field logistics and drilling.

**Caractérisation microsedimentologique des sédiments
lacustres de la Laguna Potrok Aike, dans la province de
Santa Cruz en Patagonie argentine : implications
paléoenvironnementales et paléoclimatiques**

3ème partie

Références et annexes

5 REFERENCES

- Adkins JF, Ingersoll AP & Pasquero C (2005) Rapid climate change and conditional instability of the glacial deep ocean from the thermobaric effect and geothermal heating. *Quaternary Science Reviews* 24(5–6):581–594.
- Agrawal YC & Riley JB (1984) Optical particle sizing for hydrodynamics based on near-forward scattering. *Society Photo-optical Instrument Engineers* 489:68–76.
- Anselmetti FS, Ariztegui D, De Batist M, Catalina Gebhardt A, Haberzettl T, Niessen F, Ohlendorf C & Zolitschka B (2009) Environmental history of southern Patagonia unravelled by the seismic stratigraphy of Laguna Potrok Aike. *Sedimentology* 56(4):873–892.
- Basile I, Grousset FE, Revel M, Petit JR, Biscaye PE & Barkov NI (1997) Patagonian origin of glacial dust deposited in East Antarctica (Vostok and Dome C) during glacial stages 2, 4 and 6. *Earth and Planetary Science Letters* 146(3–4):573–589.
- Benn DI & Clapperton CM (2000) Pleistocene glaciectonic landforms and sediments around central Magellan Strait, southernmost Chile: evidence for fast outlet glaciers with cold-based margins. *Quaternary Science Reviews* 19(6):591–612.
- Blunier T & Brook EJ (2001) Timing of Millennial-Scale Climate Change in Antarctica and Greenland During the Last Glacial Period. *Science* 291(5501):109–112.
- Blunier T, Chappellaz J, Schwander J, Dallenbach A, Stauffer B, Stocker TF, Raynaud D, Jouzel J, Clausen HB, Hammer CU & Johnsen SJ (1998) Asynchrony of Antarctic and Greenland climate change during the last glacial period. *Nature* 394(6695):739–743.
- Bockheim J, Coronato A, Rabassa J, Ercolano B & Ponce J (2009) Relict sand wedges in southern Patagonia and their stratigraphic and paleo-environmental significance. *Quaternary Science Reviews* 28(13–14):1188–1199.
- Bouchard F, Francus P, Pienitz R & Laurion I (2011) Sedimentology and geochemistry of thermokarst ponds in discontinuous permafrost, subarctic Quebec, Canada. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* 116(G2):1–14.

- Bouma AH (1962) *Sedimentology of some Flysch deposits: A graphic approach to facies interpretation*. Elsevier, Amsterdam, 168 p.
- Boyle EA (1983) Manganese carbonate overgrowths on foraminifera tests. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47(10):1815-1819.
- Bundeleva IA, Shirokova LS, Bénézech P, Pokrovsky OS, Kompantseva EI & Balor S (2012) Calcium carbonate precipitation by anoxygenic phototrophic bacteria. *Chemical Geology* 291(0):116-131.
- Buylaert JP, Murray AS, Gebhardt C, Sohbat R, Ohlendorf C, Thiel C, Zolitschka B Luminescence dating of the PASADO core 5022-1D from Laguna Potrok Aike (Argentina) using IRSL signals from feldspar. *Quaternary Science Reviews* (in revision).
- Caniupán M, Lamy F, Lange CB, Kaiser J, Arz H, Kilian R, Baeza Urrea O, Aracena C, Hebbeln D, Kissel C, Laj C, Mollenhauer G & Tiedemann R (2011) Millennial-scale sea surface temperature and Patagonian Ice Sheet changes off southernmost Chile (53°S) over the past ~60 kyr. *Paleoceanography* 26(3):1-10.
- Cohen AS (2003) Paleolimnology. The history and evolution of lake systems. *Oxford University Press*.
- Corbella H (2002) *El campo volcano-tectónico de Pali Aike*. In Haller, M. (Ed.), *Geología y Recursos Naturales de Santa Cruz: Buenos Aires* (Asociación Geológica Argentina) 285–302.
- Croudace IW, Rindby A & Rothwell RG (2006) ITRAX: description and evaluation of a new multi-function X-ray core scanner. *Geological Society, London, Special Publications* 267(1):51-63.
- Cuven S, Francus P & Lamoureux S (2010) Estimation of grain size variability with micro X-ray fluorescence in laminated lacustrine sediments, Cape Bounty, Canadian High Arctic. *Journal of Paleolimnology* 44(3):803-817.
- De Keyser TL (1999) Digital scanning of thin sections and peels. *Journal of Sedimentary Research* 69(4):962-964.
- Dean WE & Fouch TD (1983) Carbonate Depositional Environments. *The American Association of Petroleum Geologists*:98–130.

- Demory F, Oberhänsli H, Nowaczyk NR, Gottschalk M, Wirth R & Naumann R (2005) Detrital input and early diagenesis in sediments from Lake Baikal revealed by rock magnetism. *Global and Planetary Change* 46(1-4):145-166.
- DiMasi E, Kwak S-Y, Amos FF, Olszta MJ, Lush D & Gower LB (2006) Complementary Control by Additives of the Kinetics of Amorphous CaCO₃ Mineralization at an Organic Interface: In-Situ Synchrotron X-Ray Observations. *Physical Review Letters* 97(4):045503.
- D'Orazio M, Agostini S, Innocenti F, Haller MJ, Manetti P & Mazzarini F (2001) Slab window-related magmatism from southernmost South America: the Late Miocene mafic volcanics from the Estancia Glencross Area (~52°S, Argentina–Chile). *Lithos* 57(2–3):67-89.
- D'Orazio M, Agostini S, Mazzarini F, Innocenti F, Manetti P, Haller MJ & Lahsen A (2000) The Pali Aike Volcanic Field, Patagonia: slab-window magmatism near the tip of South America. *Tectonophysics* 321(4):407-427.
- Driessens FCM & Verbeeck RMH (1990) Biominerals. *CRC Press, Boca Raton, Florida*.
- Endlicher W (1993) Klimatische Aspekte der Weidedegradation in Ost-Patagonien. *Geographische Gesellschaft Trier*:91-103.
- EPICA community members (2004) Eight glacial cycles from an Antarctic ice core. *Nature* 429(6992):623-628.
- EPICA community members (2006) One-to-one coupling of glacial climate variability in Greenland and Antarctica. *Nature* 444(7116):195-198.
- Eusterhues K, Heinrichs H & Schneider J (2005) Geochemical response on redox fluctuations in Holocene lake sediments, Lake Steisslingen, Southern Germany. *Chemical Geology* 222(1-2):1-22.
- Evans JP & Bradbury KK (2004) Faulting and Fracturing of Nonwelded Bishop Tuff, Eastern California: Deformation Mechanisms in Very Porous Materials in the Vadose Zone. *Vadose Zone Journal* 3(2):602-623.
- Fey M, Korr C, Maidana NI, Carrevedo ML, Corbella H, Dietrich S, Haberzettl T, Kuhn G, Lücke A, Mayr C, Ohlendorf C, Paez MM, Quintana FA, Schäbitz F & Zolitschka B

- (2009) Palaeoenvironmental changes during the last 1600 years inferred from the sediment record of a cirque lake in southern Patagonia (Laguna Las Vizcachas, Argentina). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 281(3–4):363-375.
- Fortin D, Francus P, Gebhardt AC, Hahn A, Kliem P, Lisé-Pronovost A, Roychowdhury R, Labrie J & St-Onge G (Destructive and non-destructive density determination: method comparison and evaluation from the Laguna Potrok Aike sedimentary record. *Quaternary Science Reviews*. In press
- Francus P (1998) An image-analysis technique to measure grain-size variation in thin sections of soft clastic sediments. *Sedimentary Geology* 121(3-4):289-298.
- Francus P (Ed.) (2004) Image Analysis, Sediments and Paleoenvironments (Series: Developments in Paleoenvironmental Research; 7). New York, Springer. 330p. ISBN: 1-4020-2061-9.
- <http://books.google.ca/books?id=8qMWXqkguscC>
- Francus P, Bradley R, Lewis T, Abbott M, Retelle M & Stoner J (2008) Limnological and sedimentary processes at Sawtooth Lake, Canadian High Arctic, and their influence on varve formation. *J Paleolimnol* 40(3):963-985.
- Francus P, Bradley RS, Abbott MB, Patridge W & Keimig F (2002) Paleoclimate studies of minerogenic sediments using annually resolved textural parameters. *Geophysical Research Letters* 29(20):59-51-59-54.
- Francus P & Cosby CA (2001) Sub-sampling unconsolidated sediments: A solution for the preparation of undisturbed thin-sections from clay-rich sediments. *J Paleolimnol* 26(3):323-326.
- Francus P & Karabanov E (2000) A computer-assisted thin-section study of Lake Baikal sediments: a tool for understanding sedimentary processes and deciphering their climatic signal. *International Journal of Earth Sciences* 89(2):260-267.
- Francus P & Nobert (2007) An integrated computer system to acquire, process, measure and store images of laminated sediments. *4th Int Limnogeol Congress, Barcelona* 11–14th July.
- Friedl G, Wehrli B & Manceau A (1997) Solid phases in the cycling of manganese in eutrophic

- lakes: New insights from EXAFS spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61(2):275-290.
- Giering B, Krienitz L, Casper SJ, Peschke T & Raidt H (1990b) LMund SEM-Beobachtungen an *Phacotus sphaericus* (Wislouch) Giering nov. star. (Chlamydomphyceae, Phacotaceae). *Arch, Protistenkd* 138:323-332.
- Giguet-Covex C, Arnaud F, Enters D, Poulenard J, Millet L, Francus P, David F, Rey P-J, Wilhelm B & Delannoy J-J (2012) Frequency and intensity of high-altitude floods over the last 3.5 ka in northwestern French Alps (Lake Anterne). *Quaternary Research* 77(1):12-22.
- Gilli A, Anselmetti F, Ariztegui D, Bradbury J, Kelts K, Markgraf V & McKenzie J (2001) Tracking abrupt climate change in the Southern Hemisphere: a seismic stratigraphic study of Lago Cardiel, Argentina (49°S). *Terra Nova* 13:443-448.
- Gilli A, Anselmetti FS, Ariztegui D, Beres M, McKenzie JA & Markgraf V (2005a) Seismic stratigraphy, buried beach ridges and contourite drifts: the Late Quaternary history of the closed Lago Cardiel basin, Argentina (49°S). *Sedimentology* 52(1):1-23.
- Gilli A, Ariztegui D, Anselmetti FS, McKenzie JA, Markgraf V, Hajdas I & McCulloch RD (2005b) Mid-Holocene strengthening of the Southern Westerlies in South America -- Sedimentological evidences from Lago Cardiel, Argentina (49°S). *Global and Planetary Change* 49(1-2):75-93.
- Glasser NF, Harrison S, Winchester V & Aniya M (2004) Late Pleistocene and Holocene palaeoclimate and glacier fluctuations in Patagonia. *Global and Planetary Change* 43(1-2):79-101.
- Gobeil C, Macdonald RW & Sundby B (1997) Diagenetic separation of cadmium and manganese in suboxic continental margin sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61(21):4647-4654.
- Gobeil C, Sundby B, Macdonald RW & Smith JN (2001) Recent change in organic carbon flux to Arctic Ocean deep basins: Evidence from acid volatile sulfide, manganese and rhenium discord in sediments. *Geophys. Res. Lett.* 28(9):1743-1746.
- Granina L, Müller B & Wehrli B (2004) Origin and dynamics of Fe and Mn sedimentary layers

in Lake Baikal. *Chemical Geology* 205(1–2):55–72.

Guilderson TP, Burckle L, Hemming S & Peltier WR (2000) Late Pleistocene sea level variations derived from the Argentine Shelf. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 1(12):1055, doi:10.1029/2000GC000098.

Guyard H, Chapron E, St-Onge G, Anselmetti FS, Arnaud F, Magand O, Francus P & Mélières M-A (2007) High-altitude varve records of abrupt environmental changes and mining activity over the last 4000 years in the Western French Alps (Lake Bramant, Grandes Rousses Massif). *Quaternary Science Reviews* 26(19–21):2644–2660.

Haberzettl T, Anselmetti FS, Bowen SW, Fey M, Mayr C, Zolitschka B, Ariztegui D, Mauz B, Ohlendorf C, Kastner S, Lücke A, Schäbitz F & Wille M (2009) Late Pleistocene dust deposition in the Patagonian steppe - extending and refining the paleoenvironmental and tephrochronological record from Laguna Potrok Aike back to 55 ka. *Quaternary Science Reviews* 28(25–26):2927–2939.

Haberzettl T, Corbella H, Fey M, Janssen S, Lücke A, Mayr C, Ohlendorf C, Schäbitz F, Schleser GH, Wille M, Wulf S & Zolitschka B (2007) Lateglacial and Holocene wet—dry cycles in southern Patagonia: chronology, sedimentology and geochemistry of a lacustrine record from Laguna Potrok Aike, Argentina. *The Holocene* 17(3):297–310.

Haberzettl T, Fey M, Lücke A, Maidana N, Mayr C, Ohlendorf C, Schäbitz F, Schleser GH, Wille M & Zolitschka B (2005) Climatically induced lake level changes during the last two millennia as reflected in sediments of Laguna Potrok Aike, southern Patagonia (Santa Cruz, Argentina). *Journal of Paleolimnology* 33(3):283–302.

Haberzettl T, Kück B, Wulf S, Anselmetti F, Ariztegui D, Corbella H, Fey M, Janssen S, Lücke A, Mayr C, Ohlendorf C, Schäbitz F, Schleser GH, Wille M & Zolitschka B (2008) Hydrological variability in southeastern Patagonia and explosive volcanic activity in the southern Andean Cordillera during Oxygen Isotope Stage 3 and the Holocene inferred from lake sediments of Laguna Potrok Aike, Argentina. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 259(2–3):213–229.

Hahn, A., Kliem, P., Oehlerich, M., Ohlendorf, C., Zolitschka, B., and the PASADO Science Team. Elemental composition of the Laguna Potrok Aike sediment sequence reveals

paleoclimatic changes over the past 51 ka in southern Patagonia, Argentina. Submitted JOPL.

- Hahn A, Kliem P, Ohlendorf C, Zolitschka B & Rosén P (2012) Climate induced changes as registered in inorganic and organic sediment components from Laguna Potrok Aike (Argentina) during the past 51 ka. *Quaternary Science Reviews*. In press
- Hajdas I, Bonani G, Moreno PI & Ariztegui D (2003) Precise radiocarbon dating of Late-Glacial cooling in mid-latitude South America. *Quaternary Research* 59(1):70-78.
- Harrison, J.C. (1995) Melville Island's salt-based fold belt, Arctic Canada. Natural Resources Canada, Geological Survey of Canada, Bulletin 472, Ottawa, 331 p.
- Haug GH, Günther D, Peterson LC, Sigman DM, Hughen KA & Aeschlimann B (2003) Climate and the Collapse of Maya Civilization. *Science* 299(5613):1731-1735.
- Heusser CJ & Heusser LE (2006) Submillennial palynology and palaeoecology of the last glaciation at Taiquemó (~50,000 yr, MIS 2–4) in southern Chile. *Quaternary Science Reviews* 25(5–6):446-454.
- Heusser CJ, Heusser LE & Lowell TV (1999) Paleoeecology of The Southern Chilean Lake District-Isla Grande de Chiloé During Middle-late Llanquihue Glaciation and Deglaciation. *Geografiska Annaler: Series A, Physical Geography* 81(2):231-284.
- Heusser CJ, Lowell TV, Heusser LE, M AM & M SM (2000) Pollen sequence from the Chilean Lake District during the Llanquihue glaciation in marine Oxygen Isotope Stages 4–2. *Journal of Quaternary Science* 15(2):115-125.
- Hodgson DA & Sime LC (2010) Palaeoclimate: Southern westerlies and CO₂. *Nature Geoscience* 3(10):666-667.
- Hudson DA & Hewitson BC (2001) The atmospheric response to a reduction in summer Antarctic sea-ice extent. *Climate Research* 16:76–99.
- Hughes MK, Guiot J., Ammann CM (2010) An emerging paradigm: Process-based climate reconstructions. *PAGES news* 18(2):87-89
- Hull H & Turnbull AG (1973) A thermochemical study of monohydrocalcite.. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 37(3):685-694.

- Jansen JHF, Woensdregt CF, Kooistra MJ & van der Gaast SJ (1987) Ikaite pseudomorphs in the Zaire deep-sea fan: An intermediate between calcite and porous calcite. *Geology* 15(3):245-248.
- Jenkins R (1999) X-ray Fluorescence Spectrometry, Chemical Analysis: A series of Monographs on analytical chemistry and its applications 152:12.
- Jouve G, Francus P, Lamoureux S, Provencher-Nolet L, Hahn A, Haberzettl T, Fortin D & Nuttin L (2012) Microsedimentological characterization using image analysis and μ -XRF as indicators of sedimentary processes and climate changes during Lateglacial at Laguna Potrok Aike, Santa Cruz, Argentina. *Quaternary Science Reviews*. In press
- Jouzel J, Lorius C, Petit JR, Genthon C, Barkov NI, Kotlyakov VM & Petrov. VM (1987) Vostok ice core: a continuous isotope temperature record over the last climatic cycle (160,000 years). *Nature* 329:403-408.
- Juschus O, Melles M, Gebhardt AC & Niessen F (2009) Late Quaternary mass movement events in Lake El'gygytyn, North-eastern Siberia. *Sedimentology* 56(7):2155-2174.
- Karte J (1983) Periglacial phenomena and their significance as climatic and edaphic indicators. *GeoJournal* 7(4):329-340.
- Kastner S, Ohlendorf C, Haberzettl T, Lücke A, Mayr C, Maidana N, Schäbitz F & Zolitschka B (2010) Southern hemispheric westerlies control the spatial distribution of modern sediments in Laguna Potrok Aike, Argentina. *Journal of Paleolimnology* 44(4):887-902.
- Kelts K & Hsü KJ (1978) Freshwater carbonate sedimentation. *Chemistry, Geology, Physics*:295-323.
- Kitis M, Kaplan SS, Karakaya E, Yigit NO & Civelekoglu G (2007) Adsorption of natural organic matter from waters by iron coated pumice. *Chemosphere* 66(1):130-138.
- Kliem P, Enters D, Hahn A, Ohlendorf C, Lisé-Pronovost A, St-Onge G, Wastegård S & Zolitschka B (2012) Lithology, radiocarbon chronology and sedimentological interpretation of the lacustrine record from Laguna Potrok Aike, southern Patagonia. *Quaternary Science Reviews*. In press
- Koinig KA, Shotyk W, Lotter AF, Ohlendorf C & Sturm M (2003) 9000 years of geochemical

- evolution of lithogenic major and trace elements in the sediment of an alpine lake – the role of climate, vegetation, and land-use history. *Journal of Paleolimnology* 30(3):307-320.
- Koutavas A, Lynch-Stieglitz J, Marchitto TM & Sachs JP (2002) El Niño-Like Pattern in Ice Age Tropical Pacific Sea Surface Temperature. *Science* 297(5579):226-230.
- Krumbein WC & Sloss LL (1963) Stratigraphy and Sedimentation. 2nd edition (Freeman, San Francisco) 497 p.
- Labeyrie L, Jouzel J, Lévi C & Cortijo E (2004) Changements abrupts dans un monde glaciaire. *Comptes Rendus Geosciences* 336(7-8):721-732.
- Lamoureux F & Bollmann J (2004) Image acquisition. [In:] P. Francus (ed.): Image analysis, sediments and paleoenvironments. *Springer Science+Business Media, Dordrecht*:11-34.
- Lamoureux SF (1994) Embedding unfrozen lake sediments for thin section preparation. *Journal of Paleolimnology* 10(2):141-146.
- Lamoureux SF (1999) Catchment and lake controls over the formation of varves in monomictic Nicolay Lake, Cornwall Island, Nunavut. *Canadian Journal of Earth Sciences* 36(9):1533-1546.
- Lamy F, Hebbeln D & Wefer G (1999) High-Resolution Marine Record of Climatic Change in Mid-latitude Chile during the Last 28,000 Years Based on Terrigenous Sediment Parameters. *Quaternary Research* 51(1):83-93.
- Lamy F & Kaiser J (2009) Glacial to Holocene Paleooceanographic and Continental Paleoclimate Reconstructions Based on ODP Site 1233/GeoB 3313 Off Southern Chile. *Past Climate Variability in South America and Surrounding Regions*, (Developments in Paleoenvironmental Research, Vimeux F, Sylvestre F & Khodri M (Édit.) Springer Netherlands, Vol 14. p 129-156.
- Lamy F, Kilian R, Arz HW, Francois J-P, Kaiser J, Prange M & Steinke T (2010) Holocene changes in the position and intensity of the southern westerly wind belt. *Nature Geoscience* 3(10):695-699.
- Larsen D (1994) Origin and paleoenvironmental significance of calcite pseudomorphs after ikaite

- in the Oligocene Creede Formation, Colorado. *Journal of Sedimentary Research* 64(3a):593-603.
- Laskar J, Robutel P, Joutel F, Gastineau M, Correia ACM & Levrard B (2004) A long-term numerical solution for the insolation quantities of the Earth. *A&A* 428(1):261-285.
- Last W (2002) Mineralogical Analysis of Lake Sediments. *Tracking Environmental Change Using Lake Sediments*, (Developments in Paleoenvironmental Research, Last W & Smol J (Édit.) Springer, Netherlands, Vol 2. p 143-187.
- Lisé-Pronovost A, St-Onge G, Gogorza C, Haberzettl T, Preda M, Kliem P, Francus P & Zolitschka B (2012) High-resolution paleomagnetic secular variations and relative paleointensity since the Late Pleistocene in southern South America. *Quaternary Science Reviews*. In press
- Lowe JJ, Rasmussen SO, Björck S, Hoek WZ, Steffensen JP, Walker MJC & Yu ZC (2008) Synchronisation of palaeoenvironmental events in the North Atlantic region during the Last Termination: a revised protocol recommended by the INTIMATE group. *Quaternary Science Reviews* 27(1-2):6-17.
- Lowenstam HA & Weiner S (1982) Mineralization by Organisms and the Evolution of Biomineralization. *Biomineralization and Biological Metal Accumulation*, Westbroek P & Jong EW (Édit.) Springer Netherlands. p 191-203.
- Mackay JR (1974) Ice-Wedge Cracks, Garry Island, Northwest Territories. *Canadian Journal of Earth Sciences* 11(10):1366-1383.
- Markgraf V, Bradbury JP, Schwalb A, Burns SJ, Stern C, Ariztegui D, Gilli A, Anselmetti FS, Stine S & Maidana N (2003) Holocene palaeoclimates of southern Patagonia: limnological and environmental history of Lago Cardiel, Argentina. *The Holocene* 13(4):581-591.
- Massaferro J, Recasens C, Larocque-Tobler I, Zolitschka B & Maidana NI (2012) Major lake level fluctuations and climate changes for the past 16,000 years as reflected by diatoms and chironomids preserved in the sediment of Laguna Potrok Aike, southern Patagonia. *Quaternary Science Reviews*. In press
- Mayr C, Fey M, Haberzettl T, Janssen S, Lücke A, Maidana NI, Ohlendorf C, Schäbitz F,

- Schleser GH, Struck U, Wille M & Zolitschka B (2005) Palaeoenvironmental changes in southern Patagonia during the last millennium recorded in lake sediments from Laguna Azul (Argentina). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 228(3-4):203-227.
- Mayr C, Lücke A, Stichler W, Trimborn P, Ercolano B, Oliva G, Ohlendorf C, Soto J, Fey M, Haberzettl T, Janssen S, Schäbitz F, Schleser GH, Wille M & Zolitschka B (2007) Precipitation origin and evaporation of lakes in semi-arid Patagonia (Argentina) inferred from stable isotopes ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$). *Journal of Hydrology* 334(1-2):53-63.
- McCulloch RD & Davies SJ (2001) Late-glacial and Holocene palaeoenvironmental change in the central Strait of Magellan, southern Patagonia. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 173(3-4):143-173.
- McDonald DM & Lamoureux SF (2009) Hydroclimatic and channel snowpack controls over suspended sediment and grain size transport in a High Arctic catchment. *Earth Surface Processes and Landforms* 34(3):424-436.
- McGlone MS, Turney CSM, Wilmshurst JM, Renwick J & Pahnke K (2010) Divergent trends in land and ocean temperature in the Southern Ocean over the past 18,000 years. *Nature Geosci* 3(9):622-626.
- Melles M, Brigham-Grette J, Minyuk PS, Nowaczyk NR, Wennrich V, DeConto RM, Anderson PM, Andreev AA, Coletti A, Cook TL, Haltia-Hovi E, Kukkonen M, Lozhkin AV, Rosén P, Tarasov P, Vogel H & Wagner B (2012) 2.8 Million Years of Arctic Climate Change from Lake El'gygytgyn, NE Russia. *Science* 337(6092):315-320.
- Moore DM & Reynolds JC (1997) *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Oxford University Press, New York. 396 p.
- Moreno PI (2004) Millennial-scale climate variability in northwest Patagonia over the last 15 000 yr. *Journal of Quaternary Science* 19(1):35-47.
- Moreno PI, Jacobson GL, Lowell TV & Denton GH (2001) Interhemispheric climate links revealed by a late-glacial cooling episode in southern Chile. *Nature* 409(6822):804-808.
- Moreno PI, Kaplan MR, Francois JP, Villa-Martinez R, Moy CM, Stern CR & Kubik PW (2009) Renewed glacial activity during the Antarctic cold reversal and persistence of cold

- conditions until 11.5 ka in southwestern Patagonia. *Geology* 37(4):375-378.
- Moreno PI, Villa-Martínez R, Cárdenas ML & Sagredo EA (2012) Deglacial changes of the southern margin of the southern westerly winds revealed by terrestrial records from SW Patagonia (52°S). *Quaternary Science Reviews* 41(0):1-21.
- Müller G & Oti M (1981) The occurrence of calcified planktonic green algae in freshwater carbonates. *Sedimentology* 28(6):897-902.
- Nriagu JO, Dell CI (1974) Diagenetic formation of iron phosphates in recent lake sediments. *Am. Mineral.* 59:943– 946.
- Nuttin L, Francus P, Preda M, Ghaleb B & Hillaire-Marcel C (2012) Authigenic, detrital and diagenetic minerals in the Laguna Potrok Aike sediment sequence. *Quaternary Science Reviews*. In press
- Oehlerich M, Mayr CC, Griesshaber E, Lücke A, Oeckler OM, Ohlendorf C, Schmahl WW & Zolitschka B (2012) Ikaite precipitation in a lacustrine environment – implications for palaeoclimatic studies using carbonates from Laguna Potrok Aike (Patagonia, Argentina). *Quaternary Science Reviews*.
- Oehlerich M.B, Sánchez-Pastor N, Mayr C, Kremer B, Griesshaber E, Schmahl WW, Lücke A, Ohlendorf C, Zolitschka B (2009) On the Study of Natural and Synthetic Ikaite Crystals. *Macla* 11:135-136
- Ohlendorf C, Gebhardt C, Hahn A, Kliem P & Zolitschka B (2011) The PASADO core processing strategy -- A proposed new protocol for sediment core treatment in multidisciplinary lake drilling projects. *Sedimentary Geology* 239(1-2):104-115.
- Pedro JB, van Ommen TD, Rasmussen SO, Morgan VI, Chappellaz J, Moy AD, Masson-Delmotte V & Delmotte M (2011) The last deglaciation: timing the bipolar seesaw. *Climate of Past Discussion* 7(1):397-430.
- Peterson LC, Haug GH, Hughen KA & Röhl U (2000) Rapid Changes in the Hydrologic Cycle of the Tropical Atlantic During the Last Glacial. *Science* 290(5498):1947-1951.
- Petit JR (1999) Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. *Nature* 399:429-436.
- Petit JR, Mournier L, Jouzel J, Korotkevich YS, Kotlyakov VI & Lorius C (1990)

- Palaeoclimatological and chronological implications of the Vostok core dust record. *Nature* 343(6253):56-58.
- Pewe TL (1959) Sand-wedge polygons (tessellations) in the McMurdo Sound region, Antarctica; a progress report. *American Journal of Science* 257(8):545-552.
- Pocratsky LA (1982) Nutritional, chemical and ultrastructural characterization of the lorica and extracellular mucilage of *Phacotus lenticularis* (Phacotaceae, Volvocales). *PhD dissertation, University of Tennessee, Knoxville*.
- Pollock EW & Bush ABG (2012) Atmospheric simulations of southern South America's climate since the Last Glacial maximum. *Quaternary Science Reviews*.
- Putnam AE, Denton GH, Schaefer JM, Barrell DJA, Andersen BG, Finkel RC, Schwartz R, Doughty AM, Kaplan MR & Schluchter C (2010) Glacier advance in southern middle-latitudes during the Antarctic Cold Reversal. *Nature Geosci* 3(10):700-704.
- Rabassa J. (2008) *Late Cenozoic Glaciations in Patagonia and Tierra del Fuego*. In: Rabassa J (ed) *The Late Cenozoic of Patagonia and Tierra del Fuego*. Elsevier, 151-204.
- Rasband W (1996) NIH Image V.1.60 manual, 102 pp. Software available by anonymous FTP at zippy.nimh.nih.gov.
- Recasens C, Ariztegui D, Gebhardt C, Gogorza C, Haberzettl T, Hahn A, Kliem P, Lisé-Pronovost A, Lücke A, Maidana N, Mayr C, Ohlendorf C, Schäbitz F, St-Onge G, Wille M, Zolitschka B & Team S (2012) New insights into paleoenvironmental changes in Laguna Potrok Aike, southern Patagonia, since the Late Pleistocene: The PASADO multiproxy record. *The Holocene* 22(11):1323-1335.
- Reineck H-E, Singh IB (1975) *Depositional Sedimentary Environments*. Springer-Verlag, Berlin, 439 p.
- Revel-Rolland M, De Deckker P, Delmonte B, Hesse PP, Magee JW, Basile-Doelsch I, Grousset F & Bosch D (2006) Eastern Australia: A possible source of dust in East Antarctica interglacial ice. *Earth and Planetary Science Letters* 249(1-2):1-13.
- Rickaby REM, Shaw S, Bennitt G, Kennedy H, Zabel M & Lennie A (2006) Potential of ikaite to record the evolution of oceanic $\delta^{18}\text{O}$. *Geology* 34(6):497-500.
- Rivadeneyra MA, Párraga J, Delgado R, Ramos-Cormenzana A & Delgado G (2004)

- Biominingalization of carbonates by *Halobacillus trueperi* in solid and liquid media with different salinities. *FEMS Microbiology Ecology* 48(1):39-46.
- Rivadeneira MaA, Delgado G, Soriano M, Ramos-Cormenzana A & Delgado R (2000) Precipitation of carbonates by *Nesterenkonia halobia* in liquid media. *Chemosphere* 41(4):617-624.
- Robbins JA & Callender E (1975) Diagenesis of manganese in Lake Michigan sediments. *American Journal of Science* 275(5):512-533.
- Roig FA, Le-Quesne C, Boninsegna JA, Briffa KR, Lara A, Grudd H, Jones PD & Villagran C (2001) Climate variability 50,000 years ago in mid-latitude Chile as reconstructed from tree rings. *Nature* 410(6828):567-570.
- Ross P-S, Delpit S, Haller MJ, Németh K & Corbella H (2011) Influence of the substrate on maar-diatreme volcanoes — An example of a mixed setting from the Pali Aike volcanic field, Argentina. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 201(1-4):253-271.
- Rothlisberger R (2002) Dust and sea salt variability in central East Antarctica (Dome C) over the last 45 kyrs and its implications for southern high-latitude climate. *Geophysical Research Letters* 29.
- Russ JC (1990) *Computer assisted microscopy, the measurement and analysis of images*. Plenum Press, New York, 453 p.
- Russ C, Russ JC (1997) *The Image Processing Toolkit*. CDROM, Reindeer Games Inc, Asheville.
- Schlegel I, Koschel R & Krienitz L (1998) On the occurrence of *Phacotus lenticularis* (Chlorophyta) in lakes of different trophic state. *Hydrobiologia* 369-370(0):353-361.
- Schlegel I, Krienitz L & Hepperle D (2000b) Variability of calcification of *Phacotus lenticularis* (Chlorophyta, Chlamydomonadales) in nature and culture. *Phycologia* 39(4):318-322.
- Schlegel I, Koschel R & Krienitz L (2000a) *Phacotus lenticularis* (Chlorophyta) population dynamics in both nature and culture. *Verhandlungen der Internationalen Vereinigung für Theoretische und Angewandte Limnologie* (27):700-703.
- Schneider C, Glaser M, Kilian R, Santana A, Butorovic N & Casassa G (2003) Weather Observations Across the Southern Andes at 53°S. *Physical Geography* 24(2):97-119.

- Schnurrenberger D, Russell J & Kelts K (2003) Classification of lacustrine sediments based on sedimentary components. *Journal of Paleolimnology* 29(2):141-154.
- Shearman DJ, McGugan A, Stein C & Smith AJ (1989) Ikaite, $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, precursor of the thinolites in the Quaternary tufas and tufa mounds of the Lahontan and Mono Lake Basins, western United States. *Geological Society of America Bulletin* 101(7):913-917.
- Siani G, Colin C, Michel E, Carel M, Richter T, Kissel C & Dewilde F (2010) Late Glacial to Holocene terrigenous sediment record in the Northern Patagonian margin: Paleoclimate implications. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 297(1):26-36.
- Skewes MA & Stern CR (1979) Petrology and geochemistry of alkali basalts and ultramafic inclusions from the palei-aike volcanic field in Southern Chile and the origin of the patagonian plateau lavas. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 6(1-2):3-25.
- Skewes A (1978) Geologia, petrologia quimismo y origen de los volcanes del area de Pali-Aike, Magallanes, Chile. *Arts Inst Pat Chile* 9:95-106
- Swithenbank J, Beer JM, Taylor DS, Abbot D, & McCreath GC (1977) A Laser Diagnostic technique for the Measurement of Droplet and Particle Size Distribution. *Progress in Astronautics and Aeronautics* 53:42 I-4.47
- Steinberg C & Klee R (1983) Röntgenmikroanalyse der Schale einer einzelligen Grfinalge: Chemismus einer Phacotus lendneri-Schale. *Mikrokosmos* 72:170-173.
- Stoffers P & Fischbeck R (1974) Monohydrocalcite in the sediments of Lake Kivu (East Africa). *Sedimentology* 21(1):163-170.
- Stuut J-BW & Lamy F (2004) Climate variability at the southern boundaries of the Namib (southwestern Africa) and Atacama (northern Chile) coastal deserts during the last 120,000 yr. *Quaternary Research* 62(3):301-309.
- Sugden DE, Bentley MJ, Fogwill CJ, Hulton NRJ, McCulloch RD & Purves RS (2005) Late-glacial glacier events in southernmost South America: a blend of 'northern' and 'southern' hemispheric climatic signals? *Geografiska Annaler: Series A, Physical Geography* 87(2):273-288.
- Sugden DE, McCulloch RD, Bory AJM & Hein AS (2009) Influence of Patagonian glaciers on Antarctic dust deposition during the last glacial period. *Nature Geoscience* 2(4):281-285.

- Thorez J (2003) L'argile, minéral pluriel. *Bulletin de la Société Royale des Sciences de Liège* 72 (1):19-70.
- Toggweiler JR, Russell JL & Carson SR (2006) Midlatitude westerlies, atmospheric CO₂, and climate change during the ice ages. *Paleoceanography* 21(2): PA2005
- Tucker ME (1991) *Sedimentary Petrology: an Introduction to the Origin of Sedimentary Rocks*. Blackwell Science Publications, Cambridge.
- Unkel I, Björck S & Wohlfarth B (2008) Deglacial environmental changes on Isla de los Estados (54.4°S), southeastern Tierra del Fuego. *Quaternary Science Reviews* 27(15-16):1541-1554.
- Villa-Martínez R & Moreno PI (2007) Pollen evidence for variations in the southern margin of the westerly winds in SW Patagonia over the last 12,600 years. *Quaternary Research* 68(3):400-409.
- Voelker AHL (2002) Global distribution of centennial-scale records for Marine Isotope Stage (MIS) 3: a database. *Quaternary Science Reviews* 21(10):1185-1212.
- Wagner S, Widmann M, Jones J, Haberzettl T, Lücke A, Mayr C, Ohlendorf C, Schäbitz F & Zolitschka B (2007) Transient simulations, empirical reconstructions and forcing mechanisms for the Mid-holocene hydrological climate in southern Patagonia. *Climate Dynamics* 29(4):333-355.
- Wastegård S, Veres D, Kliem P, Hahn A, Ohlendorf C & Zolitschka B (2012) Towards a late Quaternary tephrochronological framework for the southernmost part of South America – the Laguna Potrok Aike tephra record. *Quaternary Science Reviews*. In press
- Wentworth CK (1922) A scale of grade and class terms for clastic sediments. *J. Geology* 30:377-392.
- Whitlock C, Moreno PI & Bartlein P (2007) Climatic controls of Holocene fire patterns in southern South America. *Quaternary Research* 68(1):28-36.
- Wille M, Maidana NI, Schäbitz F, Fey M, Haberzettl T, Janssen S, Lücke A, Mayr C, Ohlendorf C, Schleser GH & Zolitschka B (2007) Vegetation and climate dynamics in southern South America: The microfossil record of Laguna Potrok Aike, Santa Cruz, Argentina. *Review of Palaeobotany and Palynology* 146(1-4):234-246.

Zolitschka B, Anselmetti F, Ariztegui D, Corbella H, Francus P, Ohlendorf C, Schäbitz F & Team tPSD (2009a) The Laguna Potrok Aike Scientific Drilling Project PASADO (ICDP Expedition 5022). *Scientific Drilling* 8:29-34.

Zolitschka B, Schäbitz F, Lücke A, Corbella H, Ercolano B, Fey M, Haberzettl T, Janssen S, Maidana N, Mayr C, Ohlendorf C, Oliva G, Paez MM, Schleser GH, Soto J, Tiberi P & Wille M (2006) Crater lakes of the Pali Aike Volcanic Field as key sites for paleoclimatic and paleoecological reconstructions in southern Patagonia, Argentina. *Journal of South American Earth Sciences* 21(3):294-309.

6 ANNEXES

Annexe 6-1 : a : photo aérienne du campement. b : plate-forme de forage ICDP. c : mise en péril de la plate-forme causée par de forts vents d'ouest. d : Pierre Francus effectuant les mesures au MSCL.

a



b



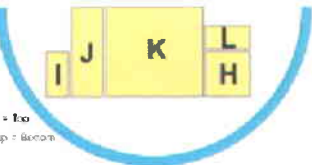
c



d



Annexe 6-2 : Plan d'échantillonnage pour les sections composites du site 5022-2 tenant compte des besoins des différents groupes de recherche impliqués dans le projet PASADO. Les échantillons A à F ont été pris dans des tubes en PVC. Le sédiment restant est conservé dans un flacon séparé (échantillon G) pour d'éventuelles demandes d'échantillons futurs. A noter, l'emplacement des échantillons de granulométrie (I), des profils pour lame mince (J) et des U-channels (K) dans les carottes archives.

Working half		Archive half	
			
Label Shape	Parameters Sample volume ~ dry weight	Sample container Sample treatment	
A	H ₂ O, dry density, grain size 2.65 cm ³ ~ 3 g dry weight	PVC-tubes → PE-vials (pre-weighed) Freeze drying, homogenising	
B	TOC, TIC, TN, TS, BSi, FTIRS 2.65 cm ³ ~ 3 g	PVC-tubes → PE-vials Freeze drying, grinding	
C	Stable isotopes (δ ¹³ C, δ ¹⁵ N, δ ¹⁸ O) 2.65 cm ³ ~ 3 g	PVC-tubes → Glas-vials Freeze drying, homogenising	
D	Diatoms 2.65 cm ³ ~ 3 g	PVC-tubes (red cap) Storage at 4°C	
E	Pollen 2.65 cm ³ ~ 3 g	PVC-tubes (yellow cap) Storage at 4°C	
F	Chironomids, clay assemblage (XRD) 2.65 cm ³ ~ 3 g	PVC-tubes (black cap) Storage at 4°C	
G	¹⁰ Be, ¹⁴ C, organic petrology, etc. 16.61 cm ³ ~ 20 g	PE-vials Freeze drying, homogenising	
H	Pigments 4 cm ³ / 20 mm ~ 5 g	Whirl pack bags Deep freezing	
I	Grain size 1.0 cm ³ / 20 mm ~ 1.2 g	Zip lock bags Storage at 4°C	
J	Thin sections (SEM, image analysis) 2.8 cm ³ / 20 mm ~ 3.5 g	Al-boxes (20 x 7 x 185 mm) Shock freezing, freeze drying, impregnation	
K	Rock- and paleomagnetics, micro-XRF X-radiographs, CT-scanning 8.8 cm ³ / 20 mm ~ 11 g	U-channel (22 x 20 x 1500 mm) Storage at 4°C → archive sediment	
L	Micro magnetic properties 1.6 cm ³ / 20 mm ~ 2 g	Zip lock bags Storage at 4°C	
M	Physical properties (grain density, etc.) 17 cm ³ / 20 mm ~ 20 g	PE-vials Freeze drying	
N	U-series analysis 4 cm ³ / 20 mm ~ 5 g	Zip lock bags Storage at 4°C	
O	AMS ¹⁴ C-dating 1 - 34 cm ³ / 20 mm ~ 1 - 40 g	Glas-vials Sieving, washing, freeze drying organic remains	
P	Tephra analysis 1 - 34 cm ³ / 20 mm ~ 1 - 40 g	PE-vials Freeze drying	
Q	Grain size separation (geochemistry, etc.) 40 cm ³ ~ 50 g	PE-vials Freeze drying	

Annexe 6-3 : Liste des chercheurs impliqués dans le projet PASADO.

Person	Organisation	Research Fields
Prof. Dr. Flavio Anselmetti	> University of Bern, Institute of Geological Sciences	> limnogeology > seismic stratigraphy
Prof. Dr. Daniel Raul Ariztegui	> Université de Genève, Sciences de la Terre et de l'environnement	> limnogeology > quaternary geology > sedimentology
Dr. María Martha Bianchi		> charcoal analysis > palynology
Prof. Dr. Raymond S. Bradley	> University of Massachusetts Amherst, Department of Geosciences	> arctic environments > climatology > globalchange > paleoclimatology
Dr. Mariana Brea	> Laboratorio de Paleobotánica, CICYTTP-Diamante (CONICET)	> paleobotany > paleoclimatology > paleodendrology > paleoecology > phytoliths
Prof. Dr. Laurie L. Brown	> University of Massachusetts Amherst, Department of Geosciences	> paleomagnetism > rock magnetism
Dr. Lynda Bunting	> University of Regina, Department of Biology	> biology > pigments
Prof. Dr. Andrew B.G. Bush	> University of Alberta at Edmonton, Department of Earth and Atmospheric Sciences	> climate variability > general circulation model > paleoclimate

Sarah Emily Collier	> University of Alberta at Edmonton, Department of Earth and Atmospheric Sciences	> climate variability > general circulation model > paleoclimate
Dr. Hugo Corbella	> Argentine Museum of Natural History > Universidad Nacional de la Patagonia Austral, Unidad Académica Río Gallegos (UNPA)	> regional geology > volcanology
Francisco Elizalde Córdoba	> Universidad Nacional de Córdoba, Centro de Investigaciones en Ciencias del la Tierra, CICTERRA-CIGES	> limnogeology
Séverine Delpit	> Université du Québec, Institut National de la Recherche Scientifique, Centre Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE)	> maar genesis > volcanology
Dr. Dirk Enters	> University of Bremen, Institute of Geography	> geochronology > geomorphology > sedimentology
Bettina Ercolano	> Universidad Nacional de la Patagonia Austral, Unidad Académica Río Gallegos (UNPA)	> quaternary stratigraphy > regional geology
Rédha Farah	> Université de Genève, Sciences de la Terre et de l'environnement, Institute F.-A. Forel	> sedimentology
Maria Gabriela Fernández Pepi	> Museo Argentino de Ciencias Naturales "Bernardino Rivadavia", Laboratorio de Anatomia Vegetal	> phytoliths
Michael Fey	> University of Bremen, Institute of Geography	> environmental geology > geochemistry > sedimentology
Dr. David Fortin	> Université du Québec, Institut National de la Recherche Scientifique, Centre Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE)	> biogeochemistry > ct scanning

Prof. Dr. Pierre Francus	> Université du Québec, Institut National de la Recherche Scientifique, Centre Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE)	> ICDP/EC > image analysis > micro sedimentology
Prof. Dr. Roger François	> University of British Columbia, Department of Earth, Ocean and Atmospheric Sciences, Marine Ecology and Biogeochemistry	> geochemistry > radiochemistry > trace elements
Dr. Andrea Catalina Gebhardt	> Alfred Wegener Institute for Polar and Marine Research, Geosciences, Marine Geology and Paleontology	> mscl > paleoclimatology > seismicstratigraphy
Dr. Erika Griesshaber-Schmahl	> University of Munich, Department of Earth and Environmental Sciences, Institute of Paleontology, Center of Geobiology and Biodiversity Research	
Annette Hahn	> University of Bremen, Institute of Geography	> FTIRS > geochemistry > sedimentology
Prof. Dr. Claude Hillaire-Marcel	> Université du Québec a Montreal, Département des sciences de la terre et de l'atmosphère, GEOTOP	> clay mineralogy > u-series analysis
Katja Hockun	> MARUM - Center for Marine Environmental Sciences, University of Bremen	> organic geochemistry
Dr. Dominic A. Hodgson	> British Antarctic Survey	> pigments
Horacio Héctor Prez	> Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco	> petroleum geology
Guillaume Jouve	> Université du Québec, Institut National de la Recherche Scientifique, Centre Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE)	> biogeochemistry > micro xrf scanning
Prof. Dr. Timothy Anthony John Jull	> University of Arizona, Department of Physics, Accelerator Mass Spectrometry Laboratory	> be-10 > c-14

		> geochemistry > geochronology
Stephanie Kastner	> University of Bremen, Institute of Geography, GEOPOLAR	> geochemistry > sedimentology
Pierre Kliem	> University of Bremen, Institute of Geography	> geochronology > geomorphology > sedimentology
Prof. Dr. Peter R. Leavitt	> University of Regina, Department of Biology	> biochemistry > pigments
Agathe Lisé-Pronovost	> Université du Québec à Rimouski, Institut des Sciences de la Mer de Rimouski (ISMER)	> environmental magnetism > paleomagnetism
Dr. Andreas Lücke	> Research Center Jülich, Institute of Chemistry and Dynamics of the Geosphere - ICG IV: Agrosphere	> chemistry > stable isotopes
Dr. Nora Irene Maidana	> Universidad de Buenos Aires, Departamento de Biodiversidad y Biología Experimental	> diatoms
Dr. Maria Virginia Mancini	> Universidad Nacional de Mar del Plata, Departamento Biología, Lab. Palinología	> palynology
Dr. Julieta Massaferró	> Instituto de Limnología "Dr. Raúl A. Ringuelet" > Universidad Nacional del Comahue, Centro Universitario Regional Bariloche - UNCOMA	> chironomids
Prof. Dr. Gabriela Isabel Massaferró	> Centro Nacional Patagónico (CENPAT), Unidad de Investigación de Geología y Paleontología	> petrology > volcanology
Dr. Christoph Mayr	> University of Munich, Department of Earth and Environmental Sciences, Institute of Paleontology, Center of Geobiology and Biodiversity Research	> chemistry > stable isotopes

Frank Mueller	> geo-log GmbH	> downhole logging > geoelectrics
Laurence Nuttin	> Université du Québec a Montreal, Département des sciences de la terre et de l'atmosphère	> u-series analysis
Dr. Oliver Michael Oeckler	> University of Munich, Department of Chemistry	> inorganic chemistry
Markus Oehlerich	> University of Munich, Department of Earth and Environmental Sciences, Institute of Crystallography	> carbonate mineralogy > stable isotopes
Dr. Christian Ohlendorf	> University of Bremen, Institute of Geography	> geochemistry > geochronology > sedimentology
Dr. Esteban Passeggi	> Laboratorio de Paleobotánica, CICYTTP-Diamante (CONICET)	> phytoliths > soil science
Noelia Isabel Patterer	> Laboratorio de Paleobotánica, CICYTTP-Diamante (CONICET)	> phytoliths
Prof. Dr. Per Persson	> Umeå University, Department of Chemistry	> FTIRS > geochemistry
Edward (Ted) Pollock	> University of Alberta at Edmonton, Department of Earth and Atmospheric Sciences	> climate variability > general circulation model > paleoclimate
Flavia Andrea Quintana	> Universidad Nacional del Comahue, Centro Universitario Regional Bariloche - UNCOMA	> charcoal analysis > palynology
Cristina Recasens	> Université de Genève, Sciences de la Terre et de l'environnement, Département de Géologie et Paléontologie	> diatoms
Dr. Pierre Simon Ross	> Université du Québec, Institut National de la Recherche Scientifique, Centre Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE)	> maargenesis > volcanology

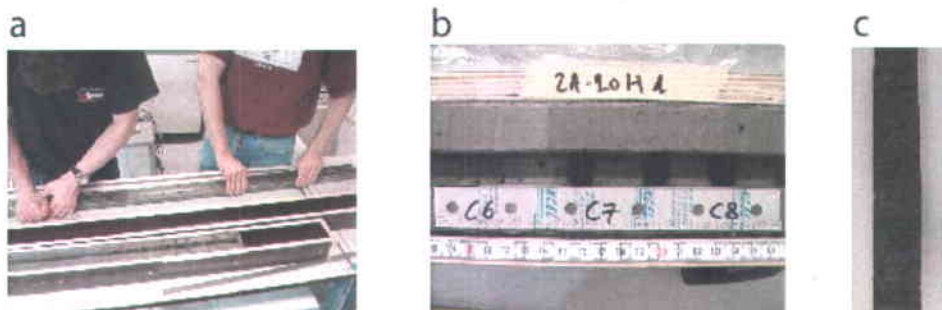
Dr. habil. Peter S. Rosén	> Umea University, Department of Ecology and Environmental Science, Climate Impacts Research Center (CIRC)	> FTIRS > geochemistry > nirs > paleoecology
Dr. Erik Rybacki	> GFZ German Research Centre for Geosciences, Section 3.2, Geomechanics and Rheology	> petrophysics
Dr. Hamed Sanei	> Geological Survey of Canada, Earth Science Sector, Environment, Groundwater and Sequestration	> environmental geochemistry > mineral matter > organic petrology
Dr. Enno Schefuß	> MARUM - Center for Marine Environmental Sciences, University of Bremen	> isotopes > organic geochemistry > paleoclimate > paleoceanography
Prof. Dr. Wolfgang W. Schmahl	> University of Munich, Department of Earth and Environmental Sciences, Institute of Crystallography	> anorganic materials > biogene materials
Prof. Dr. Frank Schäbitz	> University of Cologne, Seminar for Geography and Education	> paleoenvironment > palynology
Dr. Ana María Sinito	> Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas, Instituto de Física Arroyo Seco (IFAS)	> environmental magnetism > paleomagnetism
Vicky Tremblay	> Université du Québec, Institut National de la Recherche Scientifique, Centre Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE)	> chironomids > diatoms
Dr. Daniel Stefan Veres	> Academia Romana, Institutul de Speologie "Emil Racovita"	> tephrochronology
Dr. Finn A. Viehberg	> University of Cologne, Institute of Geology and Mineralogy, Quaternary Geology	> ostracodes > paleolimnology

Dr. Hendrik Vogel	> University of Bern, Institute of Geological Sciences	> FTIRS > limnogeology > organic geochemistry > paleoclimatology
Aurèle Vuillemin	> Université de Genève, Sciences de la Terre et de l'environnement, Département de Géologie et Paléontologie	> deep biosphere > organic geochemistry
Anne Marie Wagner	> Université Laval, Département de Géographie et Centre d'études nordiques	
Prof. Dr. Stefan Wastegård	> University of Stockholm, Earth and Environmental Sciences, Department of Physical Geography	> tephrochronology
Prof. Dr. Hans Rudolf Wenk	> University of California at Berkeley, Department of Earth and Planetary Science	> crystallography > mineralogy > rock deformation > structuralgeology
Dr. Michael Wille	> University of Cologne, Seminar for Geography and Education	> geography > palynology
Dr. Richard Wirth	> GFZ German Research Centre for Geosciences, Section 3.3, Chemistry and Physics of Earth Materials	
Jiayun Zhu	> Research Center Jülich, Institute of Chemistry and Dynamics of the Geosphere - ICG IV: Agrosphere	
Prof. Dr. Bernd Zolitschka	> University of Bremen, Institute of Geography	> geochronology > geomorphology > limnogeology > polar research
Dr. Alejandro Fabián Zucol	> Laboratorio de Paleobotánica, CICYTTP-Diamante (CONICET)	> paleobotany > phytoliths

Bart J. de Baere	> University of British Columbia, Department of Earth, Ocean and Atmospheric Sciences, Marine Ecology and Biogeochemistry	> geochemistry
Prof. Dr. Helga de Wall	> University of Erlangen-Nuremberg, GeoZentrum Nordbayern, Lithosphere Dynamics	> structural geology > tectonics > volcanology
Maria de los Milagros Colobig	> Laboratorio de Paleobotánica, CICYTTP-Diamante (CONICET)	> paleoetnobotany > phytoliths

Annexe 6-4 : Photographie des étapes principales de confection et d'utilisation des lames minces. a. prélèvement des U-channels avant les profilés. b. profilés introduit dans le sédiment. c. profilé récupéré. d. lames minces fabriquées commercialement. e. scanner transparent à plat à face transparente. f. lames minces en lumière naturelle et polarisée. g. intégration au logiciel d'analyse d'image. h. Microscope Électronique à Balayage (MEB). i. Image en variation de niveaux de gris obtenue au MEB.

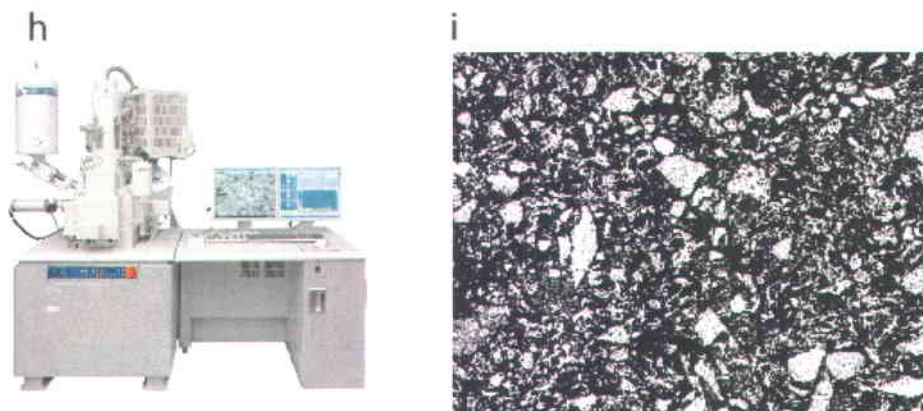
Prélèvement des profilés



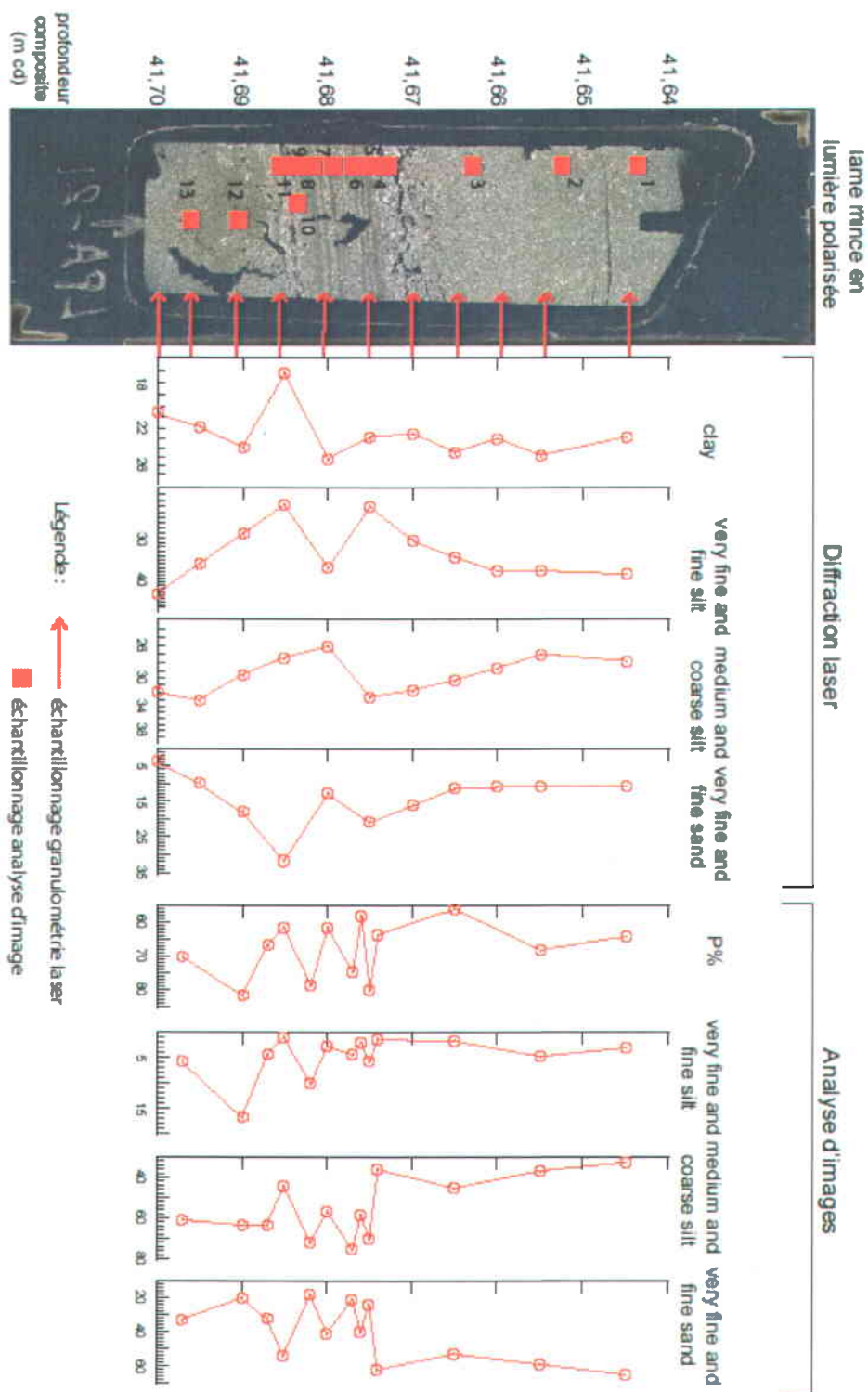
scannage des lames minces et intégration au logiciel



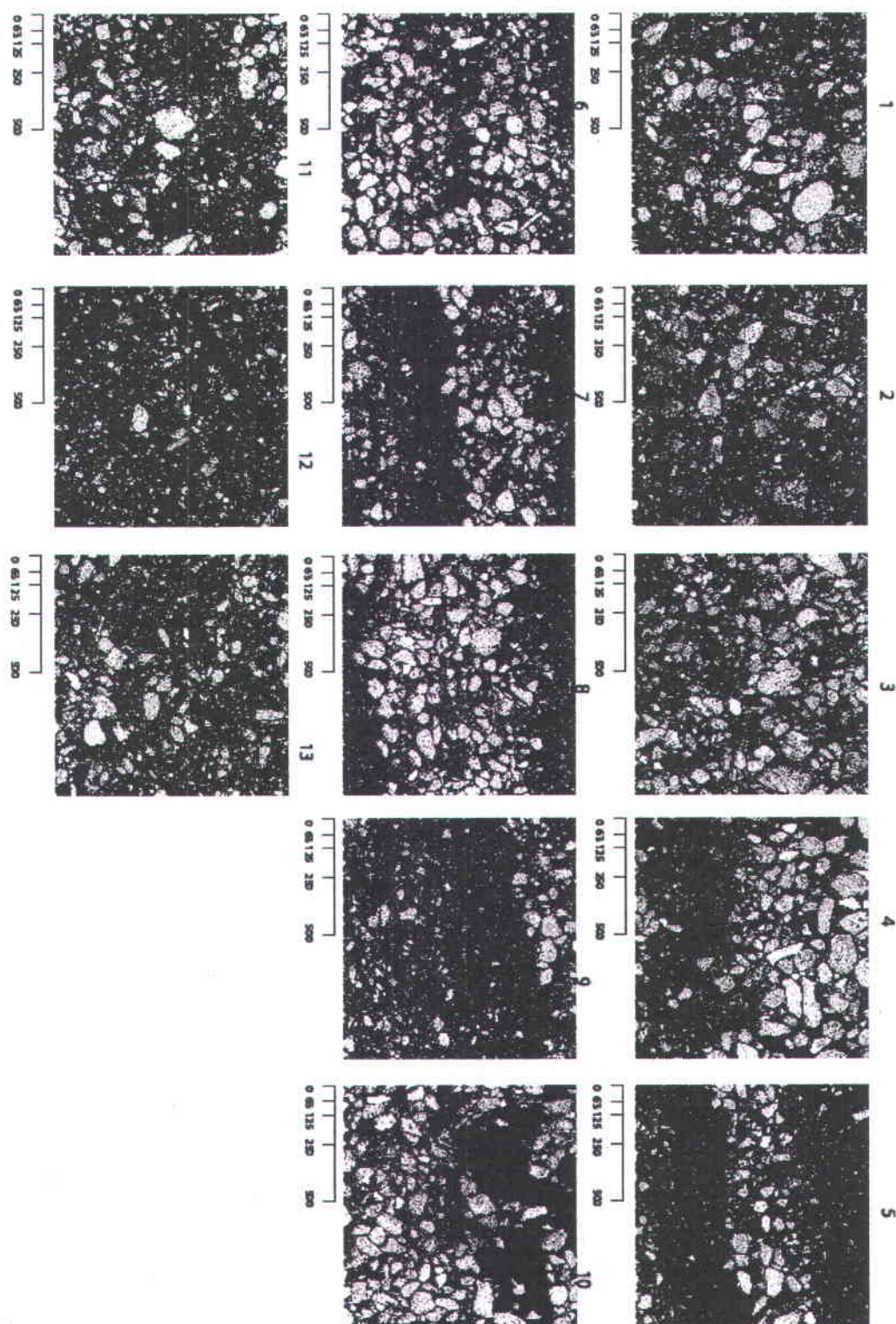
MEB et image en noir et blanc



Annexe 6-5 : Comparaison de résultats granulométriques par diffraction laser et par analyse d'image pour une même lame mince. P% représente le pourcentage de pixel noir par rapport aux pixels blanc dans une image SEM transformée en image binaire.



Annexe 6-6 : image MEB des sédiments de la lame mince A21 visible en annexe 6-5. Les numéros au-dessus des images correspondent aux numéros en annexe 6-5, et indiquent les profondeurs auxquelles elles ont été prises.



Annexe 6-7 : Operations effectuées sur le logiciel d'analyse d'image pour le traitement des images récupérées au microscope électronique à balayage (MEB).

- Auto_Saturation [2;2] : [%sat 0; %sat 255]
 - Median [3] : [Kernel size]
 - Threshold [Interactive (0 or 1); Lower value; Upper value]
 - 1- Interactive : 0- No, 1- Window (manual ajustment)
 - 2- Lower value is the lowest pixel value used during a threshold. The default is 128.
 - 3- Upper value is the highest pixel value used during a threshold. The default is 255.
 - Median [3] : [Kernel size]
 - Separation [0=Square, 1=Hexa; Nb Erosion]

Separates touching particles, particularly small isthmuses found between particles. It performs n erosions where n equals number of erosion (Nb Erosion) and then reconstructs the final image based on the results of the erosion. If an existing isthmus is broken or removed during the erosion process, the particles are reconstructed without the isthmus. The reconstructed particles, however, have the same size as the initial particles except that they are separated. If no isthmus is broken during the erosion process, the particles are reconstructed as they were initially found. No change is made. The source image must be an 8-bit binary image and have a border greater than or equal to 1 pixel.
 - FillHole : Fills the holes found in a particle
 - Remove_small [min;max] : Remove in the range of min/max pixel size.
 - Edit : manual setting of particles
 - FillHole
 - Remove small
 - SaveB&W
 - Analyse_part [Display(0,1); col 1; col 2; col 3; col 4; ...]
- 0: No display, 1: Show particle list. Performs a particle analysis

Action	Parameter
Auto_Saturation	2;2
Median	3
Threshold	1; 128; 256
Median	3
Separation	0; 2
FillHole	
Remove_small	1; 10
Edit	
FillHole	
Remove_small	1; 10
Analyze_part	1; 35; 0; 1; 23; 24; 45; 0;
SaveB&W	

Annexe 6-8 : tableau des résultats de granulométrie par analyse d'image par profondeur après conservation ou affranchissement des microponces.

profondeur composite (mm)	avec microponces			sans microponces		
	silts fins	silts grossiers	sables fins	silts fins	silts grossiers	sables fins
14028,0	15,14837932	84,85082068	0	18,93258359	81,06743641	0
14051,5	13,73433529	86,26566471	0	18,89785326	81,10234674	0
14087,1	10,0283782	67,58804692	22,38357488	17,22741367	82,77258633	0
14083,9	10,50834891	57,33194778	32,1597033	11,43794882	50,8827739	37,67927728
14113,8	12,05808622	87,94391378	0	13,07881931	86,92318069	0
14128,0	10,74190608	71,02745752	18,2306364	10,87614122	69,13694503	19,98891375
14149,4	13,52803408	86,47196592	0	14,06882931	85,33117069	0
14162,9	11,65147255	75,21834824	13,13017922	14,91291997	67,14906421	17,93801581
14168,6	8,648387092	54,32690377	37,02470913	9,067819417	43,74647262	46,58590706
14189,7	5,044470928	74,19479104	20,16073803	7,185130566	80,74538912	12,06950031
14224,4	7,746379929	53,5458426	38,70797747	8,343715275	44,10126758	47,55501714
14253,4	2,956432347	33,59817844	63,44538821	3,160069772	30,2892828	66,55084743
14258,3	4,39470291	50,5294105	45,08588659	5,292869039	62,11059963	32,59953133
14285,2	6,72804038	45,74198867	47,53197095	11,64216277	53,08002325	35,27781398
14292,9	3,894352899	41,55000258	54,55584452	5,788283348	41,38873303	52,82208363
14293,5	6,531886533	52,86486595	40,60346752	9,180842411	48,29351830	42,51563919
14310,1	7,084642414	58,82943753	36,08592005	8,445116814	49,03917478	42,5157084
14322,1	7,514355474	71,25630931	21,22933522	8,273006254	63,60658052	28,08041323
14338,2	7,251774327	79,16040122	13,58782445	8,731748820	82,7395076	8,528743577
14342,0	4,418401987	62,82361649	32,75798152	4,048526403	60,53000341	35,42147019
14387,3	4,984391193	57,15157716	37,86403165	5,277968362	44,83628112	49,88575052
14385,9	8,966418465	61,29265879	29,74092274	9,88509124	76,31568802	13,79922073
14609,3	4,841636542	59,70061244	35,45775102	6,87506268	69,14222421	23,98271311
14632,7	3,395794124	44,06031199	51,94389389	3,624350741	47,62335929	48,75228997
14659,7	6,119432458	79,37079471	14,50977284	9,548841372	76,84930332	13,60185531
14662,0	1,861314633	33,07272546	65,06595991	2,131730926	32,25261144	65,61585763
14687,7	2,916252597	38,05017755	58,43356985	2,733512980	35,36430594	61,90218108
14704,0	14,54608619	85,45393381	0	17,45009482	82,54990518	0
14709,8	4,41345174	58,58725238	36,99929588	5,31145013	49,90151691	44,78703298
14716,8	4,254883872	44,86800475	50,87711137	5,732852286	53,10513944	41,16220827
14730,0	3,092739398	41,81953073	55,08772987	3,713424940	42,09538012	54,20119523
14738,9	1,670289976	34,47915582	63,8505542	1,700884103	28,2563039	69,952812
14749,6	3,178907474	47,07222363	49,7508889	4,438351394	58,72633479	36,83531382
14758,0	6,723082034	42,32292728	50,95399099	7,485454288	41,36594577	51,14859904
14788,6	3,307128397	28,12231846	68,57055315	5,675122934	42,37180591	51,95307116
14795,1	13,33344333	78,73584673	9,930909943	16,55778095	77,02715039	6,415068865
14826,0	3,870285751	19,94765575	76,1820585	6,147112513	29,77376945	64,07911803
14837,7	11,68184322	73,02768977	15,29048701	15,96402413	74,09549874	9,940477133
14863,7	8,037007679	53,4790422	38,48395012	9,894272022	61,22036333	28,89536485
14886,4	4,821886952	37,17285763	58,00547542	7,202709815	39,97029567	52,82699451
14909,6	7,263451858	66,13129589	26,60525226	9,23427099	65,38102007	25,38470894
14926,6	7,11848024	55,14219424	37,73932552	8,432172399	51,40140681	40,16842079
14937,0	4,131383351	63,06134551	32,80727114	4,492705219	63,45887055	32,04842423
14957,8	12,50040337	80,31118263	7,188403993	16,73006757	83,26393243	0
14986,2	4,585862958	28,81638311	66,59775394	9,860188799	47,79403827	42,34577293
14997,1	1,031058587	17,30823957	81,68970184	1,201124021	17,18939751	81,62947847
15014,5	1,780894008	38,2049584	60,01414759	1,913140817	35,83199674	62,25496244
15033,4	5,334158858	43,05640377	51,60943737	12,86144758	87,13855242	0

15040,7	17,19443248	61,95443516	20,85113236	17,47631161	61,17809406	21,34550433
15064,0	2,603477454	42,53822761	54,85829404	3,892210151	54,81005088	41,29773887
15088,5	1,345636157	33,11187644	65,54248741	1,540250909	32,14752458	66,31222451
15097,6	5,2930983	65,03687301	29,67002869	7,326968725	80,80342423	11,86960005
15124,2	4,08407752	55,34066701	40,57525547	4,350191883	50,13424181	36,51566652
15151,5	3,006427012	56,92747883	40,06800415	2,811799534	51,59079892	45,59740155
15157,9	10,71341085	89,28658915	0	11,27460745	88,72539255	0
15181,7	7,543226438	69,8234598	22,63331376	9,373519186	73,18537779	17,44110302
15205,1	6,436278928	93,56372107	0	7,636423811	92,36357619	0
15205,4	13,82211125	86,17788875	0	17,74707802	82,25292108	0
15226,5	11,79043279	68,31675729	21,89280991	14,13745978	67,50628845	18,29625177
15230,1	13,74514815	79,57250373	6,68234812	15,71478301	70,32724848	7,95798851
15253,2	1,788474076	24,37076103	73,84076399	1,839423475	21,31737951	76,84319701
15255,1	4,195523741	48,05860894	47,74586732	4,809529792	59,32219686	35,86827334
15276,7	25,73601697	74,26398303	0	31,58074818	68,43925182	0
15297,2	7,004055181	70,53000904	21,85933578	10,32179909	88,67820091	0
15322,9	3,678517396	63,85316844	32,46831416	3,914759319	67,23056626	28,85467442
15346,2	5,934630793	66,65571594	27,40965326	6,303409584	64,45570189	29,24088852
15352,0	3,586020706	73,75367247	22,66030882	3,88437479	71,37482791	24,7409073
15380,4	7,121807463	68,84217006	24,03602248	8,402848081	69,25143077	22,34572115
15396,6	13,90200393	74,11822279	11,97977328	14,30238819	73,45844958	12,23916225
15397,6	10,36676442	47,35142207	42,28181351	24,13480642	75,86519358	0
15417,0	5,713691596	69,17717153	25,10913688	6,147458766	63,03719652	30,81534471
15449,3	13,57368647	52,49257455	33,93375898	23,54308746	63,54647191	12,91046063
15480,3	13,58535823	68,11696287	18,2976789	16,92692773	60,2467217	22,82635057
15484,5	7,693835739	65,22912099	27,07704327	8,352840622	62,4209738	29,22618558
15513,8	9,4916983	37,66943657	52,83886513	21,46648418	78,53351582	0
15519,8	6,167844543	58,99692518	34,83523028	6,470431478	58,89938494	36,66018358
15541,6	9,009112006	49,95216917	41,03871882	9,790884346	45,11379008	45,09552558
15561,2	39,93188003	60,08813997	0	42,18981959	57,81038041	0
15568,6	4,580733985	49,73046231	45,68880371	4,8568595	50,00865019	45,13449031
15590,3	5,228437228	45,17674337	49,5948194	5,764582214	38,55347025	55,68193754
15617,4	4,00185361	52,34486282	43,65328357	4,180899813	50,86521697	44,95378322
15623,2	18,21248602	81,78751398	0	18,75170812	81,24829188	0
15651,3	17,7290176	82,2709824	0	19,22442077	80,77557923	0
15688,8	6,811764484	47,52902299	45,65821252	7,259595607	50,19725351	42,54315088
15689,9	1,667775179	42,88135291	55,45087191	1,798902776	42,96310806	55,23799116
15708,9	11,77455784	51,41381016	36,811632	13,01902787	45,97988413	41,000188
15728,5	7,4269882	51,51440493	41,05862687	7,537255462	51,02372807	41,43901647
15791,2	7,676319504	62,4203918	29,90328869	7,797953411	65,70920868	26,49283791
15815,4	27,87441894	47,81634278	24,30924027	28,2129377	47,01440325	24,77265905
15846,3	13,7685965	86,2334035	0	14,56275132	85,43724888	0
15850,2	12,3519962	87,6480338	0	12,78089714	87,21910286	0
15863,7	8,142194514	76,75923744	15,09856804	10,73848769	89,26151231	0
15875,7	5,516319609	69,53300178	24,95067863	5,545053851	68,82271014	25,53223601
15905,6	6,069845805	56,21458975	37,11558445	6,800354829	55,35668802	37,84295715
15908,4	6,345672394	60,17006604	33,48426157	6,484970822	58,87308793	34,64194125
15929,3	19,66348641	80,33651359	0	19,45825377	80,54174623	0
15952,9	4,420846831	55,48740415	40,09174902	4,436572642	55,31036859	40,25305877
15963,4	9,056564999	64,08081289	26,86262211	9,193883593	63,7830385	27,02309791
15985,3	6,421599396	68,78946512	24,79190548	6,870956781	71,64999479	21,47904843
16020,8	12,49983635	57,46158684	30,04857702	12,5100032	57,27645587	30,21354093
16022,2	15,24776852	57,55515843	27,19707306	15,68225018	58,04894608	28,26890374
16051,4	7,585187619	72,38332077	20,05149162	7,71791814	72,0340613	20,24802056
16078,9	13,11636084	86,88363916	0	13,11636084	86,88363916	0
16079,6	4,580310038	52,08436494	43,33532502	4,571596344	52,00915112	43,41925254
16129,6	3,998068362	48,29389307	47,73803857	4,074837917	47,12629672	48,79886536
16142,5	4,993099151	62,79842465	32,2084762	5,068006397	62,37837742	32,55361418

16168,4	6,635085173	60,75144701	32,61346782	7,035280468	58,25666587	34,70605366
16194,2	9,987881426	82,51684303	7,495275542	10,42647532	81,77080321	7,802921472
16197,2	4,719070141	61,23889242	34,04203744	4,773618572	60,24869646	34,97768497
16222,7	8,738578626	76,51374162	14,74767975	8,698830302	76,37526912	14,92590057
16247,6	15,21421005	75,74772331	9,038086637	15,28379894	75,65217082	9,064030438
16254,7	4,85068456	67,7669725	27,38234294	4,732404578	67,49205208	27,77554336
16274	11,63281479	76,47428247	11,89290274	11,65284282	76,35306621	11,99409097
16299,9	13,84624141	55,5541474	30,59961119	14,03966649	55,52936779	30,43066572

Annex 6-9: binary images of BSE images processed under image analysis. Corresponding ROI and grain size of each binary image is placed above and below it, respectively.

