

**Marina RENEDO ELIZALDE**  
IUT Département CHIMIE  
Grenoble

## **RAPPORT DE STAGE**

### **Etude multidisciplinaire des archives paléo-environnementales de la Réserve Naturelle du Lac Luitel (Chamrousse)**



Institut des sciences de la Terre (**ISTerre**)  
2 avril-29 juin 2012

Responsable (ISTerre) : **Stéphane GUEDRON**

Responsable (IUT): **Valérie BELLOT-GURLET**

Année universitaire 2011/2012



**Marina RENEDO ELIZALDE**  
IUT Département CHIMIE  
Grenoble

## **RAPPORT DE STAGE**

### **Etude multidisciplinaire des archives paléo-environnementales de la Réserve Naturelle du Lac Luitel (Chamrousse)**

2 avril au 29 juin 2012

Adresse du lieu de Stage :

ISTerre  
Maison des Géosciences  
1381, rue de la Piscine  
38400 Domaine Universitaire  
Saint Martin d'Hères

Responsable (ISTerre) : **Stéphane GUEDRON**

Responsable (IUT): **Valérie BELLOT-GURLET**

Année universitaire 2011/2012

## **REMERCIEMENTS**

Je remercie dans un premier temps, toute l'équipe du laboratoire ISTerre pour son accueil et sa collaboration en ce qui concerne ma formation de stage, ainsi que l'expérience qu'on m'a fait vivre durant ces trois mois. Je tiens à remercier particulièrement à Stéphane GUEDRON, mon tuteur, qui m'a donné l'opportunité de réaliser un stage très enrichissant et plein d'intérêt pour mes études, pour m'avoir intégré rapidement au sein du laboratoire, fait confiance, aidé et conseillé en tout moment. Je remercie également à Catherine CHAUVEL et Laurent CHARLET, les encadrants de l'étude paléo-environnementale, de m'avoir permis de participer dans leur travail commun de l'équipe de Géochimie. Merci aussi à Delphine TISSERAND et Lionel ROSSETTO pour leur sympathie et leurs conseils bien nécessaires surtout les premiers jours. Egalement, un grand merci à Sarah BUREAU, pour toutes les connaissances apportées; son accueil et sa patience, ce qui est valorisant.

## **RESUME**

L'étude des archives paléo-environnementales comme l'écosystème tourbeux de la Réserve Naturelle de Luitel, situé à Chamrousse et géré par l'Office National des forêts (ONF), nous apporte des compléments d'information d'ordre paléo-climatique et anthropogénique enregistrés sur le paysage de la région au cours de l'histoire. Le carottage effectué dans ses couches sédimentaires jusqu'à environ 4 m de profondeur et l'étude ultérieure des variations des concentrations en métaux et metalloïdes présents dans la tourbe, nous permettent d'avancer dans la connaissance de l'impact des successions climatiques et de l'activité humaine sur l'environnement des Alpes. Les résultats obtenus de l'analyse de la composition de la tourbe depuis la phase finale du Néolithique (environ 2400 ans avant JC) nous montrent une augmentation progressive de l'activité anthropique au cours de l'Histoire. Les variations pendant les Âges du Bronze et du Fer restent stables mais deviennent de plus en plus intenses à l'époque Romaine et le Moyen Âge, souffrant une énorme croissance à partir du 19<sup>ème</sup> jusqu'aux dernières années, caractérisées par la forte puissance de l'Industrie.

Mots clés :

Tourbe, sédiment lacustre, métaux et metalloïdes, paléo-environnement, archive naturelle

# SOMMAIRE

AVANT PROPOS .....	6
INTRODUCTION .....	9
1. Contexte de l'étude	
2. Objet de l'étude : La tourbe et sédiment lacustre deux archives environnementales	
• Le sédiment lacustre	
• La tourbe	
3. Le mercure (Hg)	
1 <sup>E</sup> PARTIE : MATERIEL ET METHODES .....	14
1. Echantillonnage	
A. Carottage	
a) Zone des prélèvements	
b) Matériel	
c) Protocole	
B. Echantillonnage	
2. Préparation des échantillons	
a) Lyophilisation	
b) Broyage	
c) Minéralisation	
3. Analyse chimique	
A. Analyse de mercure : AMA 254®	
B. Analyse des métaux traces par ICP-AES et ICP-MS	
4. Modèle d'âge de la tourbe	
A. Datation par Carbone 14	
B. Palynologie	
2 <sup>E</sup> PARTIE : RESULTATS .....	21
1. Qualité analytique	
a. Analyses de mercure	
b. Analyse des autres métaux	
2. Résultats	
a. Analyses de mercure	
b. Analyse des autres métaux	
3 <sup>E</sup> PARTIE : DISCUSSION .....	24
1. Analyse du profil de mercure par rapport à l'âge	
2. Facteur d'enrichissement	
3. Origine naturelle du Hg : Hg lithogène-Hg exogène	
CONCLUSION .....	31
BILAN PERSONNEL .....	32
GLOSSAIRE .....	33
BIBLIOGRAPHIE .....	34
ANNEXES .....	35

# AVANT PROPOS



## **Présentation de la société**

Ce travail a été réalisé au sein de l'Unité Mixte de Recherche, composée de plusieurs organismes :

- **UJF** (Université Joseph Fourier)
- **CNRS** (Centre national de la recherche scientifique)
- **UdS** (Université de Savoie)
- **IRD** (Institut de Recherche pour le Développement)
- **IFSTTAR** (Institut Français des Sciences et Technologies des Transports, de l'Aménagement et des Réseaux)

Tout l'ensemble fait partie de l'Observatoire des Sciences de l'Univers de Grenoble (OSUG).

## **Lieu de stage**

ISTERre (Institut des Sciences de la Terre)

## **Historique**

ISTERre est né en 2011 grâce au regroupement du **LGCA** (Laboratoire de Géodynamique des Chaines Alpines) et du **LGIT** (Laboratoire de Géophysique Interne et Tectonophysique).

## **Unité d'accueil**

Equipe de Géochimie 4D - OSUG C

## **Secteur d'activité**

### **Objectif scientifique : Etude physique et chimique de la planète Terre**

- Observations des objets naturels, l'expérimentation et la modélisation des processus complexes associés.
- Etude des grands systèmes - lithosphère, manteau et noyau terrestre.
- Etude des processus actifs : sismique, volcanisme, géodynamo, formation des chaines de montagnes, érosion, etc.
- Comprendre le fonctionnement de la terre et gérer les risques naturels.

L'équipe de Géochimie 4D consacre ses recherches scientifiques à l'intégration du temps sur les trois dimensions de l'espace pour l'étude des processus géochimiques. Cela permet d'avoir une vision « 4D » des phénomènes naturelles afin d'aborder des questions d'évolution de l'environnement et plutôt de la géologie, de la contamination et l'impact de l'homme sur milieux naturels.

## Effectifs

Organisation dans 9 équipes de recherche qui regroupent les chercheurs, ingénieurs et techniciens sur différentes thématiques.

## Organigramme

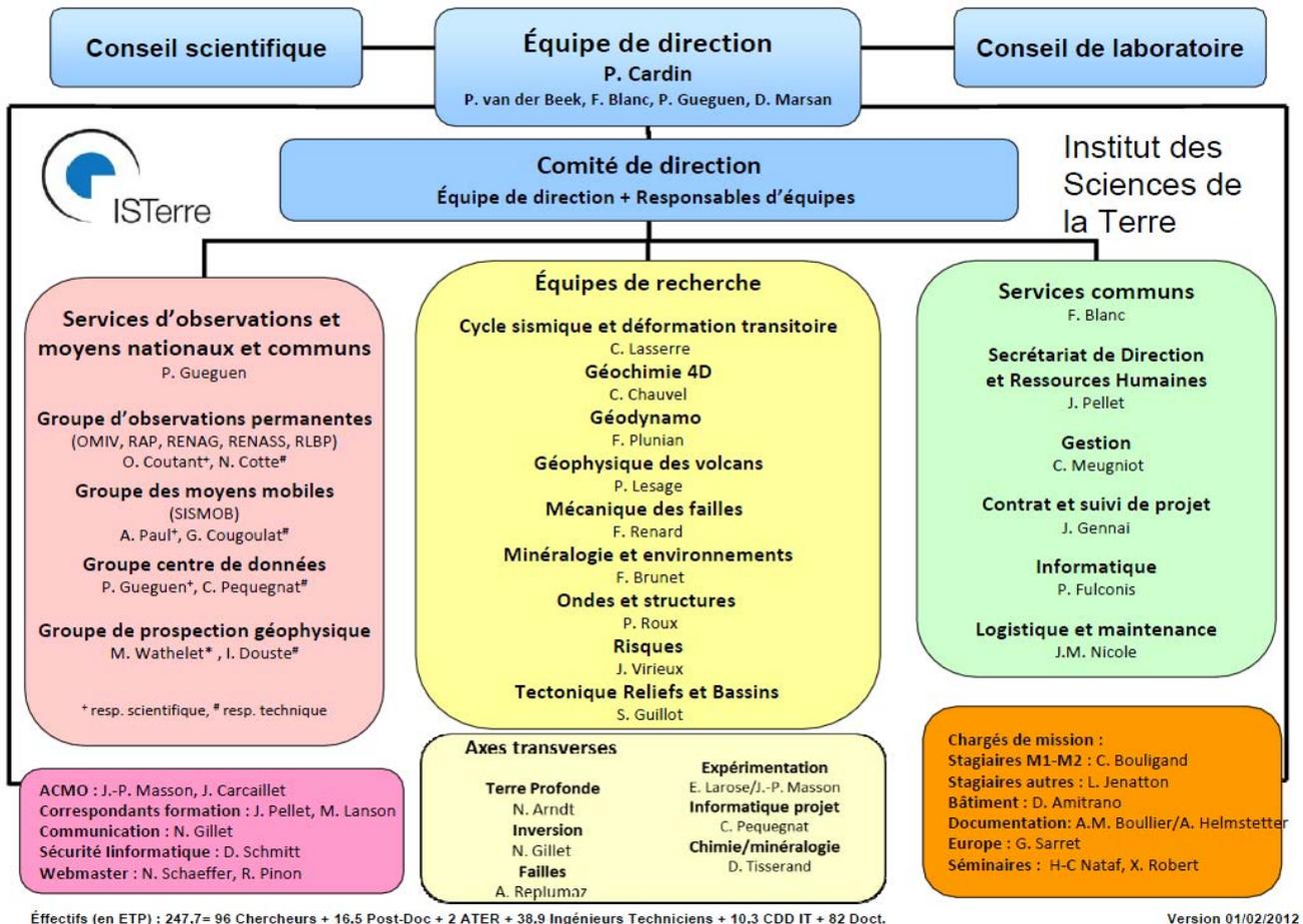


Figure 1 : Organigramme d'ISTerre

## Panorama de décideurs, collaborateurs et partenaires de l'Observatoire et de ses unités :

### Tutelle

L'OSUG est une composante de l'Université Joseph Fourier (UJF) établissement sous la tutelle de l'Etat, et notamment des Ministères :

- Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
- Ministère de l'Education Nationale, de la Jeunesse et de la Vie associative

### Instances politiques et organismes de financement et d'évaluation

- Communauté européenne
- Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche (MESR)
- Haut Conseil de la science et de la technologie (HCST)
- Conseil supérieur de la recherche et de la technologie (CSRT)
- Ministère de l'Ecologie, du Développement durable, des Transports et du Logement (MEDD)
- Agence d'évaluation de la recherche et de l'enseignement supérieur (AERES)
- Agence nationale de la recherche (ANR)
- Délégation Régionale à la Recherche et à la Technologie (DRRT RA)

### Situation et perspectives de développement

Ces thématiques transversales donnent à l'OSUG une large visibilité, aussi bien dans la communauté scientifique que dans les structures décisionnelles.

- Soutien des actions scientifiques transverses (ateliers, projets, outils...).
- Collaboration avec des laboratoires ou structures extérieures (recherche nationale ou internationale)
- Composant de l'Université Joseph Fourier pour l'Enseignement Supérieur des Sciences de la Terre, de l'Univers et de l'Environnement (STUE).
- Attention aux évolutions récentes concernant la structuration régionale de la recherche.
- Moteur principale dans la mise en place en 2006 du Pôle Rhône-Alpes de Recherche "Envirhonalp" pour conduire un projet concerté dans le domaine de l'environnement pour un développement durable.

# INTRODUCTION

## Contexte de l'étude

L'objectif du stage concerne l'analyse de l'impact du climat et des activités passées de l'homme à travers l'évolution des concentrations de certains traceurs géochimiques dans les couches sédimentaires de la réserve naturelle de Luitel (Chamrousse). Elle comprend deux complexes tourbeux à 1250 m d'altitude : le lac-tourbière de Luitel et Tourbière du Col Luitel. Ces deux tourbières ont la même origine glaciaire et le même âge. Cet endroit est la première réserve naturelle de France ; créée en 1961 et, depuis gérée par l'Office national des forêts (ONF) ; qui abrite sur 17 hectares un lac-tourbière et ses abords, un complexe de tourbières hautes en partie boisées par du pin à crochets. Située au-dessus de Grenoble, il s'agit d'un lieu d'accumulation de matière organique peu dégradée en position méridionale atypique, ce qui lui confère un véritable intérêt comme archive naturelle.

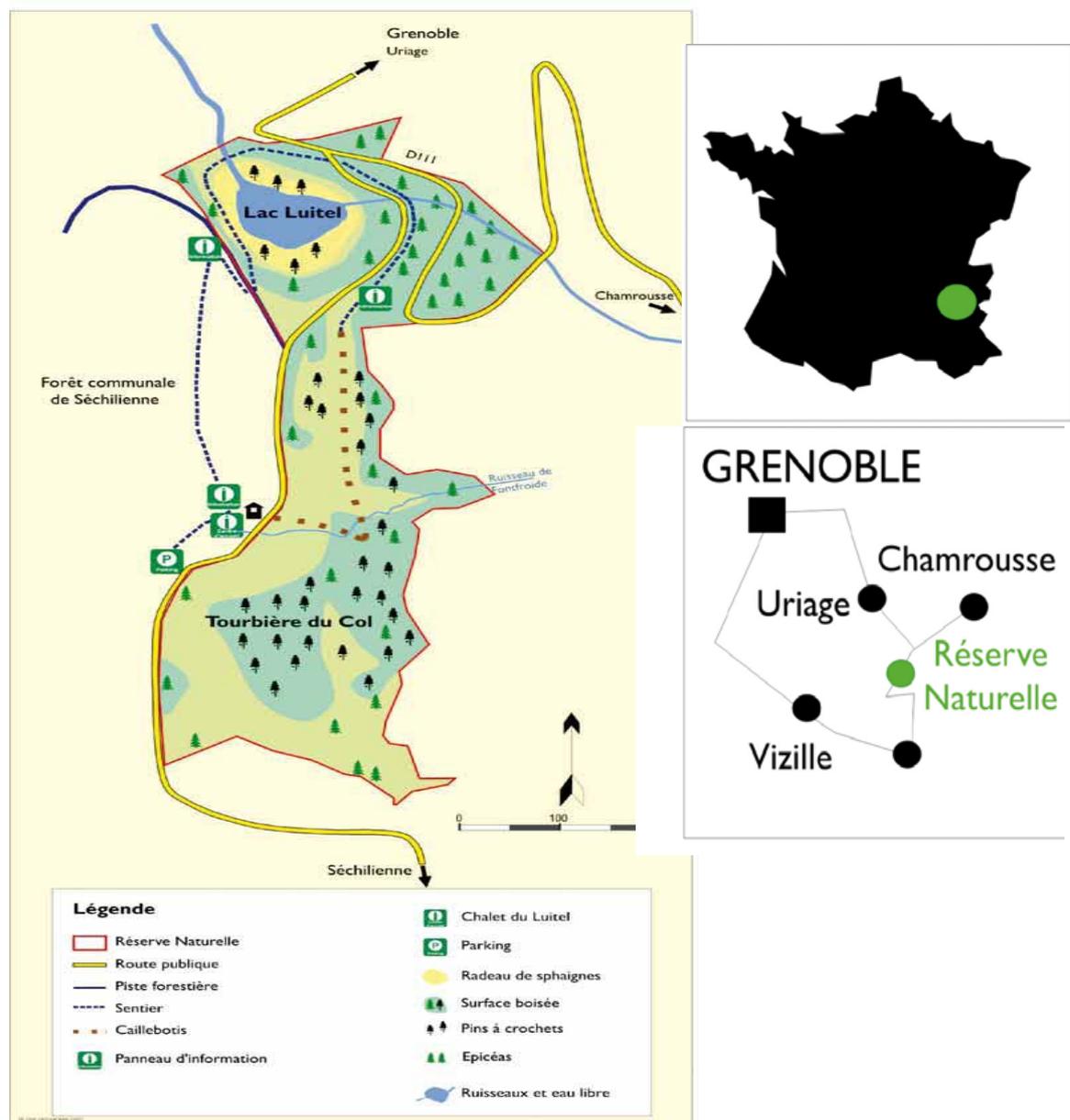


Figure 2 : Plan de situation de la Réserve Naturelle de Luitel

La formation du lac est due à la fonte du glacier de la Romanche, qui présentait une diffluence qui passait par le col Luitel, creusant dans la roche plusieurs dépressions qui ont été puis envahies par les eaux. Les cas des tourbières du lac de Luitel et la Tourbière du Col sont considérées des tourbières acides limnogènes, c'est à dire qui proviennent d'un lac soumis à un phénomène d'atterrissement (typique des lacs d'origine glaciaire). Elles sont de caractère ombrotrophe et minérotrophe (partiellement minérotrophe dans le cas de la Tourbière du Col) d'après le plan de gestion de la Réserve Naturelle du Lac Luitel rédigé en 2002. (M.Berenger et al., 2007)

L'analyse paléo-environnemental étudie l'évolution du paysage, qui est le résultat du processus agissant sur la surface de la Terre actuellement, mais aussi pendant les années précédentes. Par conséquent, le paysage présente souvent des traits hérités de périodes où les conditions environnementales étaient différentes de celles d'aujourd'hui. Il s'agit donc d'une entité en constante évolution où les processus actifs, tels que l'érosion, la sédimentation, la formation des sols ou la succession écologique ont tendance à créer de nouvelles formes en transformant l'héritage des périodes précédentes. Les variations climatiques ont aussi influencé d'une façon significative le développement des civilisations. De même, les communautés humaines ont joué un rôle de plus en plus important dans la configuration du paysage au cours des 5000 dernières années, c'est pourquoi presque tous ont enregistré les effets de l'action humaine, qui sont souvent déstabilisants et destructeurs.

Afin de retracer l'histoire des paysages et environnements alpins, l'Institut de Sciences de la Terre (ISTerre) travaille en collaboration avec l'équipe de paléoécologie de l'Université Paul Cézanne Aix Marseille 3, chargé d'étudier la succession de ces écosystèmes enregistrés sous la forme de fossiles piégés dans les couches sédimentaires. Mon travail s'agit donc d'analyser en haute résolution les teneurs en mercure et en autres métaux et métalloïdes enregistrés sur la tourbe de cette réserve naturelle, ce qui permet la caractérisation des apports terrigènes et/ou atmosphériques apportant des compléments d'information d'ordre paléo-climatique. En premier lieu, il s'agira d'évaluer l'impact récent (périodes préindustrielle et industrielle) des activités humaines sur la faune et flore de la Réserve de Luitel.

### **Objet d'étude :**

#### **La tourbe et sédiment lacustre deux archives environnementales**

On pourrait définir un archive naturelle comme un espace présent dans la nature où l'on trouve des informations écologiques qui nous permettent de reconstituer l'évolution des paysages et climats d'une région tout au long de l'histoire.

Alors, l'écosystème tourbeux et le lac de Luitel sont de véritables archives naturelles car ce sont des endroits idéaux pour étudier les changements environnementaux. Chaque couche sédimentaire est le résultat d'une combinaison d'événements climatiques et géomorphologiques de l'histoire environnementale de la région. Par l'extraction de carottes de sédiments ou de tourbe, on peut accéder à ces modifications apportées au fichier de l'environnement. D'autre part, l'étude des microfossiles, comme le pollen déposé avec les sédiments, peut fournir des informations sur les fluctuations de niveau des lacs, le climat régional ainsi que la composition approximative de la végétation qui entoure le lac. Tout ce processus permet de connaître la succession des nombreuses espèces et paysages dans la région depuis le retrait définitif des glaciers, il y a près de 20 000 ans. C'est pourquoi la tourbe est considérée comme une archive environnementale qui sauvegarde le témoignage de l'histoire d'une région.

- Le sédiment lacustre

Les couches sédimentaires que l'on trouve dans les lacs permettent également de préciser les changements climatiques grâce aux carottes prélevées dans ces lacs. En effet, grâce à l'identification des sédiments lacustres par des études sédimentologiques, géochimiques, minéralogiques et palynologiques; on peut obtenir des données pour tracer l'histoire de la sédimentation dans les lacs. C'est pourquoi les sédiments lacustres sont indispensables pour l'étude paléo-environnementale d'un lieu, comme le cas du lac de Luitel.

- Tourbe

La tourbe est un dépôt sédimentaire carboné et peu consolidé que l'on peut extraire et exploiter pour diverses utilisations, c'est un sol organique gorgé d'eau supportant une végétation caractéristique. Elle est constituée au minimum de 20 à 30% de matière organique peu décomposée, le reste est composé d'eau. Cette permanence de l'eau provoque l'anaérobiose, ou vie en milieu asphyxiant, dont résulte la dégradation ralentie des débris végétaux. En état sec, la teneur en carbone peut atteindre de 50% à 60% en poids. À l'extraction, on en distingue trois types:

- a. La tourbe blonde (3 000-4 000 ans) provient de la lente transformation des sphaignes. Elle est riche en fibre de cellulose, en carbone et en eau, mais pauvre en ions et en cendre minérale. Elle a une forte acidité.
- b. La tourbe brune (5 000 ans) provient de la transformation de débris végétaux ligneux et d'éricacées. Elle est composée de fibres mélangées à des éléments plus fins, provenant d'une dégradation plus poussée des végétaux. Elle est encore bien acide.
- c. La tourbe noire (10 000-12 000 ans) contient plus de particules minérales ou organiques fines. Il y a moins de carbone et plus de cendres. Visuellement, la tourbe noire se distingue facilement de la tourbe blonde par sa couleur foncée. (O.Manneville et al. **1999**)

### **Le mercure (Hg)**

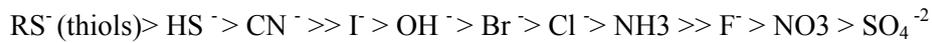
Le mercure est un élément chimique de symbole Hg et de numéro atomique 80. C'est un métal de transition argenté et brillant, présent sous forme liquide dans les conditions normales de température et de pression, conditions dans lesquelles il se vaporise assez facilement. C'est un puissant neurotoxique sous ses formes organométalliques (monométhylmercure et diméthylmercure), de sels et sous sa forme liquide.

Les archives historiques de l'accumulation du mercure dans les sédiments des lacs et des tourbières sont souvent utilisées pour estimer les impacts de l'homme sur le cycle biogéochimique du mercure. Ainsi, ces archives naturelles sont le seul lien entre le chargement actuel et passé du mercure dans les environnements terrestres et aquatiques. (H.Biester et al., **2007**)

### **Brève description du cycle du mercure**

Les caractéristiques physico-chimiques du mercure impliquent sa présence dans tous les compartiments environnementaux, sous diverses formes chimiques. En plus, sa forte mobilité entre ces différents compartiments entraîne l'existence d'un cycle biogéochimique complexe.

En tant que métal de transition IIB, le mercure a un champ d'électrons large et facilement polarisable (sa couche « d » est insaturée), par conséquent il forme des complexes stables avec des ligands similaires tels que les thiols,  $\text{HS}^-$ , et  $\text{CN}^-$ . Les constantes de stabilité des complexes de mercure avec certains ligands ont été déterminées expérimentalement :



Le cycle global du mercure est dominé par les échanges entre le milieu aquatique et l'atmosphère. Plusieurs formes chimiques du mercure sont naturellement présentes au sein des différents milieux terrestres et aquatiques : Hg élémentaire ( $\text{Hg}^0$ ), Hg inorganique divalent ( $\text{Hg(II)}$ ), les organo-mercuriels (R-HgX) dont le mono et di-méthylmercure. (S. Guédron et al., 2008).

Le mercure est émis vers l'atmosphère sous forme de vapeur élémentaire ( $\text{Hg}^0$ ), forme très volatile, où il est transformé en forme soluble ( $\text{Hg}^{2+}$ ). Cette oxydation du mercure peut rapidement réagir avec de l'eau de pluie ou de la neige ou être adsorbée par des petites particules, pour ensuite se déposer dans l'environnement sous forme de dépôt. Le temps de séjour dans l'atmosphère du vapeur de mercure est d'environ 1 an, tandis que les formes solubles ne restent que quelques semaines. (J. Courteaud et al., 2006).

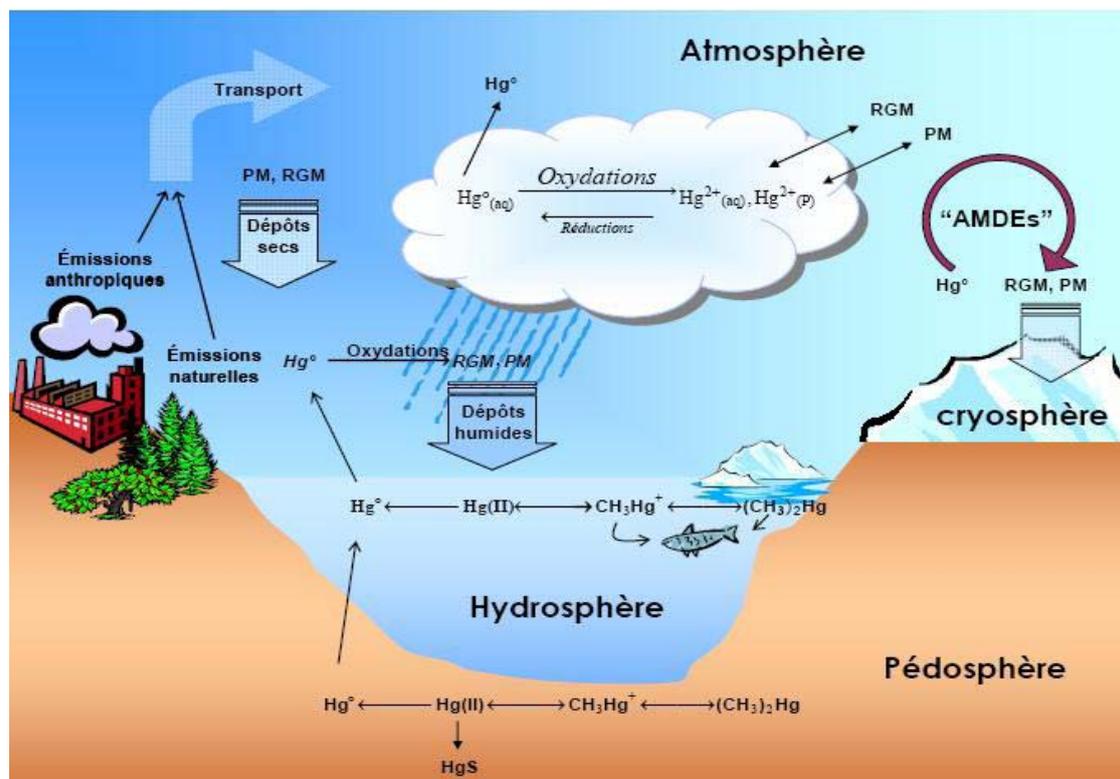
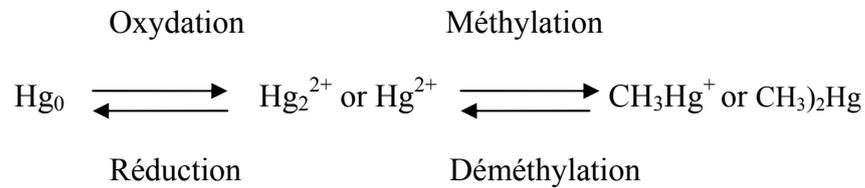


Figure 3 : Schéma du cycle biogéochimique du mercure dans la nature

Les sources naturelles du mercure sont les sols et les roches mercurifères, le volcanisme et la biomasse. 70 % de la surface de la planète couverte d'eau est aussi une source de mercure pour l'atmosphère. Les eaux de surface abritent la formation du  $\text{Hg}^0$  volatil par photoréduction et réduction enzymatique du  $\text{Hg}^{2+}$ . L'autre source de Hg, qui est majoritaire, est la source anthropique, qui résulte de l'exploitation minière du mercure, des procédés métallurgiques, ainsi que les processus de combustion des combustibles fossiles, pétrole, gaz naturel ou charbon (référence).

Dans les sols, le mercure divalent est aussi trouvé sous forme organique et inorganique. Des processus biologiques peuvent transformer ces formes inorganiques en formes organiques

hautement toxiques. Ces espèces divalentes sont introduites dans les sols principalement sous forme de dépôts (secs et humides), le mercure élémentaire gazeux  $\text{Hg}^0$  peut également pénétrer directement dans le sol. Une partie de ce mercure déposé sera réémis vers l'atmosphère, entre 10% et 40% selon les caractéristiques physiques du sol et de l'environnement. On trouvera ainsi des formes organo-métalliques (méthylmercure  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ , diméthylmercure  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ ), des sels inorganiques ( $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgO}$ ,  $\text{HgSO}_4$ ,  $\text{HgS}$ ), et des formes partiellement organiques ( $\text{CH}_3\text{HgOH}$ ,  $\text{ClHgCH}_3$ ).



Les sites principaux de production de  $\text{CH}_3\text{Hg}$  sont associés aux environnements de dépôts particuliers tels que les sédiments lacustres et estuariens, les zones humides, les sols inondés et les marais. Dans les eaux douces et les sédiments lacustres, les zones de transition à faibles teneurs en oxygène proches des conditions anoxiques ont été identifiées comme les principaux sites de production de  $\text{CH}_3\text{Hg}$ . (S. Guédron, **2008**)

# Partie 1: MATERIEL ET METHODES

## 1. Echantillonnage

### A. Carottage

#### a) Zone des prélèvements

Les deux archives naturelles de cette étude sont le lac de Luitel et la Tourbière du Col, zones d'accumulation métallique d'origine atmosphérique et terrigène dans ses couches sédimentaires. Dans la zone de prélèvement, on échantillonne des profils allant de la surface jusqu'à 3,26 m de profondeur, en prélevant dans des différentes sections (A, C, D et E) proches les unes des autres de manière à avoir des sédiments de mêmes caractéristiques. Cela permet donc d'avoir des carottages différents à certaines hauteurs, étant donné que la fin d'une carotte et le début d'une autre se chevauchent. Cette stratégie d'échantillonnage est effectuée à cause de la possible contamination des extrêmes de la carotte lors de la descente.

Grâce à cet échantillonnage on détermine les variations occasionnées par rapport à la profondeur ou celles qui sont dues à l'influence humaine (plus prononcée à la surface). (Profils de la zone des prélèvements : Annexe 1)

#### b) Matériel

Le matériel utilisé afin de réaliser les différents carottages consiste en un carottier demi-cylindrique de type « Carottier Russe ». Il contient un tube, d'un mètre de longueur et 7 cm de diamètre, muni d'une pointe qui permet d'enfoncer manuellement dans le sol. Le demi-cylindre est recouvert par une plaque fine dont un des bords coupe et pivote autour de son axe. Il comprend aussi une poignée et de nombreuses rallonges facilitant le découpage.

Ce type de carottier présente beaucoup d'avantages pour le carottage dans les tourbières. Contrairement aux autres, le carottier russe garantit la bonne conservation des différentes couches étant donné qu'il n'engendre pas de déformations de la micro-stratigraphie. En outre, la fermeture du demi-cylindre par une plaque au cours de la remontée des sédiments à la surface, permet de préserver les sédiments d'une éventuelle pollution par les couches sus-jacentes, et ainsi conserver au mieux le signal paléoenvironnemental.

Par contre, à l'heure de la stratégie de prélèvement, il faut prendre en compte que ce type de carottier a une tendance à déformer la matière située immédiatement en dessous du tronçon prélevé (environ 10 cm). Cet inconvénient

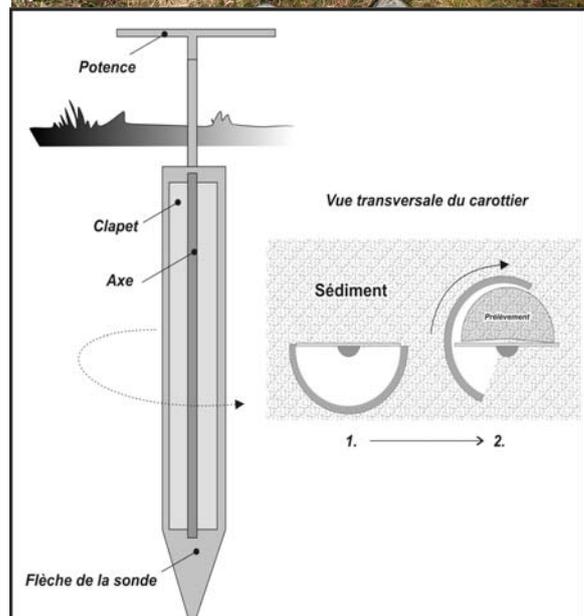


Figure 4 : Photographie d'un carottier russe et son fonctionnement

est du à la présence d'une pointe facilitant la pénétration dans le sédiment. (Mires and Peat, 2010).

La pression du carottier peut aussi enfoncer la surface végétale, provoquant la contamination de la microflore. Les fragments de bois, les couches denses de fibres, d'aiguilles et des mousses peuvent compliquer le sectionnement de la tourbe. De plus, le prélèvement des sédiments est rendu difficile à cause d'un couvert végétal dense qui surplombe la surface de la tourbe. (S.Payette et al, 2001).

### c) Protocole

Sur le terrain, les carottes sont mesurées et insérées dans des tubes en plastique, normalement PVC, où elles sont recouvertes avec de film alimentaire en plastique et de ruban adhésif de manière qu'elles soient bien conservées. Sur chaque tube on doit marquer la section, sa partie basse (B) et sa partie haute (H) ainsi que la profondeur pour bien reconnaître chaque carotte. Les carottes extraites sont mises au congélateur.

Afin de me montrer cette méthodologie, l'équipe de Géochimie m'a permis d'assister à la campagne d'échantillonnage de la tourbière de Chirens (située dans la vallée de l'Ain), objet d'une autre étude paléo-environnementale menée par le département. (Photos Carottage de la tourbière de Chirens : Annexe 2)

## **B. Echantillonnage**

Le découpage de la carotte est réalisé à l'aide d'une scie avec laquelle on coupe des tranches de 1-2 cm. A partir de chaque tranche, on prend deux échantillons cylindriques avec un emporte-pièce ( $\varnothing_{\text{grand}}=4.8$  cm,  $\varnothing_{\text{petit}}=2.2$  cm) et un marteau, essayant de garder la partie centrale de la tranche (les bordures peuvent être contaminés au cours du carottage). Puis on les garde, l'un dans un petit pilulier et l'autre dans un sachet hermétique en plastique. On note pour chaque échantillon la masse et la hauteur du cylindre pour calculer la masse volumique et la teneur en eau.

## **2. Préparation des échantillons**

Les échantillons sont gardés au congélateur dans des piluliers et sachets en plastique, ce qui évite le contact avec des métaux ainsi que du mercure présent dans l'atmosphère. Le traitement ultérieur est composé de trois méthodes :

### **a. Lyophilisation**

Le lyophilisateur permet de sécher les échantillons surgelés par le processus de sublimation de l'eau, c'est-à-dire par son passage directe de l'état solide à l'état gazeux. Le principe consiste à la déshydratation des échantillons sous vide, ce qui fait que l'eau est sublimée. La vapeur d'eau est ensuite capturée par congélation sur le condenseur.

La lyophilisation nous permet donc de connaître la teneur en eau de nos échantillons et de n'avoir que de la matière organique sèche, afin de pouvoir comparer les concentrations des métaux de chaque échantillon dans les mêmes conditions.

Cette technique est utilisée parce qu'elle garantit la conservation des propriétés des échantillons. (Photo et méthodologie : Annexe 3)

## **b. Broyage**

Due à la grande quantité de fibres présente dans les échantillons de la tourbe, surtout dans ceux qui sont proches à la surface, il est nécessaire d'effectuer le broyage. Cette méthode nous garantit une poudre homogène, ce qui nous permet d'avoir une meilleure analyse de la tourbe.

La plupart des échantillons sont broyés à la main à l'aide d'un mortier et un pilon qui doivent être nettoyés à l'éthanol et l'air comprimé, de manière à nous assurer l'absence totale de particules à chaque fois. Par contre, les échantillons les plus fibreux et ceux qui sont destinés à l'analyse de ICP doivent être broyés au broyeur mécanique, étant donné qu'on a besoin d'une poudre beaucoup plus fine, afin de garantir une correcte homogénéité. (Broyeur mécanique : Annexe 4)

## **c. Minéralisation**

La minéralisation est une étape essentielle pour l'analyse en ICP-AES et ICP-MS qui consiste à solubiliser les métaux présents dans les échantillons solides de tourbe.

### Protocole

La préparation des échantillons est réalisée dans la salle blanche, c'est-à-dire, un environnement propre où il faut faire une attention spéciale à la méthodologie afin d'éviter la « pollution » du laboratoire.

Tout d'abord on pèse chaque échantillon ( $\approx 100$  mg) de manière à avoir une quantité représentative et on les met dans des béchers en téflon. Des standards certifiés (BR24, Jsd1, Jsd2, LKsd1) de sédiments et de roches sont placés dans la série analytique afin de contrôler la qualité analytique de l'extraction.

Pendant la minéralisation, la matière organique est détruite par attaque oxydante de l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) dans un premier temps, ainsi que l'eau oxygénée ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). L'acide fluorhydrique (HF) est chargé de détruire la matière silicatée présente dans la tourbe. Les échantillons passent donc par 3 phases :

### 1. Attaque de la matière organique.

- a. Addition de  $\text{HNO}_3$ \*14N (une vingtaine de gouttes) pour que la poudre électrostatique reste collée. Ensuite, on remplit les béchers d' $\text{HNO}_3$  jusqu'à la moitié. Ce procès est fait sous une hôte qui aspire les vapeurs d'acide.
- b. Introduction des échantillons sur des plaques chauffantes à  $120^\circ\text{C}$ , pour que l'acide agisse plus rapidement. Après 2-3 jours, la dissolution est faite.

On peut apercevoir un changement de couleur et la disparition d'une quantité importante de tourbe. L'acide nitrique, en tant qu'oxydant, il détruit toute la matière organique des échantillons donc, après l'évaporation, il ne nous reste que les minéraux contenus dans la tourbe. Dans certains échantillons, il reste encore un peu de  $\text{HNO}_3$  sans évaporer.

- c. On enlève les bouchons en tournant le bécher pour que les gouttes ne restent pas sur le bouchon. On remet les béchers sur la plaque chauffante pendant quelques heures jusqu'à l'évaporation de l'acide (une demi-journée). On obtient un résidu sec, plus foncé pour les sédiments standard.

2. Attaque de la matière minéralisée.
  - a. Addition de HF (3 ml pour les échantillons standard, 1 ml pour les échantillons de la tourbe).
  - b. Répétition des procès 1b et 1c.
3. Oxydation de la matière organique qui peut rester
  - a. Addition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (une dizaine de gouttes). Le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> permet d'oxyder un peu plus la matière organique qui reste. Il faut noter les échantillons qui contiennent une poudre noire au fond du bécher avant la réaction.
  - b. Répétition des procès 1b et 1c.
  - c. Ensuite, afin de nous assurer qu'il ne reste pas de matière organique, on ajoute encore une dizaine de gouttes de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>aux échantillons où on avait trouvé de la poudre noire, et on laisse réagir dehors de la plaque chauffante (l'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> réagit de manière violente en milieu chaud). Le lendemain on ajoute de HNO<sub>3</sub>\*7N et on laisse réagir et évaporer comme d'habitude sur la plaque.

## Analyse chimique

### Analyse de mercure : AMA 254® (Automatic Mercury Analyzer)

Pour déterminer la teneur en mercure de nos échantillons on utilise l'analyseur AMA 254®, fabriqué par la marque Altec, capable de détecter les traces de mercure total dans des échantillons solides et liquides de petite quantité par le principe de l'absorption atomique.

L'appareil compte sur un catalyseur qui décompose l'échantillon solide par combustion dans un milieu riche en oxygène (850°C) dans des fours contrôlés électroniquement. Le mercure divalent (HgII) présent sur l'échantillon est alors atomisé sous forme de mercure élémentaire en phase gazeuse (Hg0), qui est ensuite piégé sur un amalgamateur d'or qui recueille la totalité du mercure des gaz dégagés. Le mercure formé est séparé de l'or par chauffage et la vapeur est envoyée dans la chambre de détection d'un spectrophotomètre d'absorption atomique qui quantifie le mercure sur une large plage dynamique. Grâce aux deux cellules de mesure, le mercure contenu est mesuré suivant deux gammes de concentration. Le signal du détecteur est affiché en temps réel sur le moniteur. Le logiciel sélectionne automatiquement la gamme correspondante de la courbe d'étalonnage et donne la concentration. (Schéma et photo de l'AMA254: Annexe 5)

Une petite quantité d'échantillon, précédemment broyé, est mise dans une nacelle en nickel qui est placée sur un portoir conçu pour l'introduction et la sortie du four. Cette masse peut varier entre 50 et 100 mg en fonction de la densité et la finesse de la poudre. La valeur de la masse est introduite dans l'ordinateur et le logiciel (AMA 254®) est chargé de calculer directement la concentration en mercure.

La précision de l'appareil est estimée à 90%, par contre elle peut subir des perturbations dues à différentes causes extérieures.

- L'absorption du mercure atmosphérique de la nacelle : à l'insertion d'une nacelle vide (blanc) on trouve toujours une faible concentration de mercure, c'est pourquoi on doit bien garder les nacelles récemment brûlées sur une boîte fermée afin d'éviter leur contact avec l'atmosphère.
- La perte de matière à cause de sa nature électrostatique: ce qui peut entraîner un peu d'erreur sur les calculs de la concentration en mercure.

Le nettoyage, comme dans toutes les manipulations dans un laboratoire, est aussi essentiel pendant ce procès. On effectue le brûlage des nacelles contaminées, ainsi qu'un lavage correct à l'éthanol du matériel utilisé.

### Analyse des métaux traces par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer) et ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)

#### ICP-AES

Cet appareil permet l'analyse élémentaire grâce à la détection optique, il est basé sur le principe de la spectrométrie d'émission atomique à plasma induit. L'ICP-AES est conçu d'une torche de plasma, capable de supporter la combustion de l'argon à des températures très hautes. Ces températures sont maintenues par un courant de radio fréquence (RF) qui fait passer les particules chargées dans le plasma à travers le gaz par induction. La chaleur de frottement atteint une température suffisante (10000°C) pour l'ionisation.

L'échantillon liquide, dissolution en acide nitrique, est injecté dans le plasma sous la forme d'un aérosol, généré par un nébuliseur à l'arrivée de l'argon. A ces températures de la torche, tous les composés sont dissociés et, normalement excités, ce qui leur permet d'émettre des lignes caractéristiques en revenant à son état fondamental (des photons à des longueurs d'onde connues). Un tube photomultiplicateur se charge de la détection en qualifiant le rayonnement émis, l'intensité du rayonnement est proportionnelle au nombre d'atomes dans l'échantillon liquide analysé. (A. Mark Pollard et Carl Heron, *Archaeological Chemistry*, University of Bradford, UK, 1996, p 25-29)

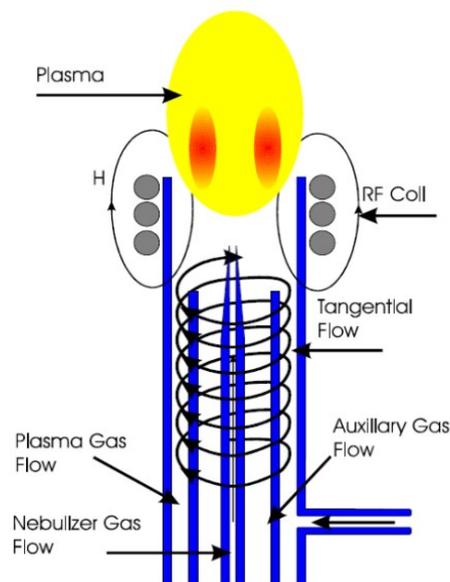


Figure 5: Schéma de la torche de plasma

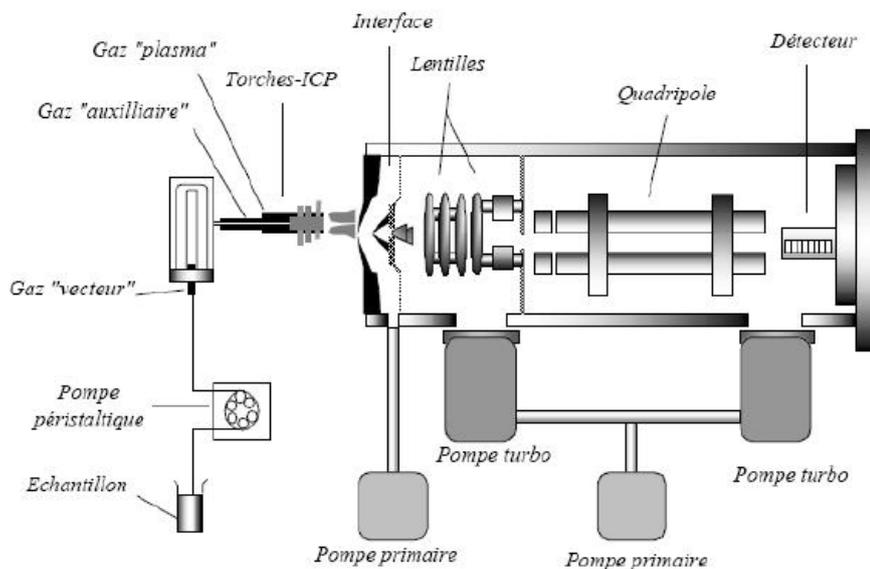
Pour l'obtention des concentrations, l'ICP-AES mesure d'abord une série des solutions standards qui sont préparés dans des concentrations de métaux connues. Cet étalonnage est effectué et les standards sont analysés. Le détecteur contrôlé par l'ordinateur analyse automatiquement l'intensité émise pour un « pre-set time » créant une droite qui indique l'intensité mesurée par rapport à la concentration de chaque métal. Grâce à la connaissance de

ce rapport, on obtient les résultats des concentrations des différents métaux dans chaque échantillon de tourbe analysé.

## ICP-MS

L'ICP-MS est une technique instrumentale d'analyse élémentaire qui s'applique à l'analyse simultanée de nombreux éléments métalliques et métalloïdiques, environ 80 (B. Pénicaut, C. Bonnefoy, C. Moesch, G. Lachâtre, *Spectrométrie de Masse à Plasma couplé par induction (ICP-MS). Potentialités en analyse et en biologie*, Ann Pharm Fr, Limoges, 2006, p.312-315)

Elle est basée sur une torche à plasma qui génère des ions (comme celle de l'ICP-AES) connectée à un spectromètre de masse (MS). Les ions sont ensuite focalisés par un système de lentilles pour entrer dans le spectromètre. C'est un système quadripolaire sous vide ( $10^{-5}$  Pa), où passe un courant continu de haute fréquence, qui permet de séparer ces ions par l'application de champs électromagnétiques. Cela permet de laisser passer uniquement des ions de rapport masse/charge spécifique (M/z). Le détecteur de masse permet ensuite de comptabiliser le nombre d'ions qui arrivent jusqu'à lui.



**Figure 6 : Schéma type d'un ICP-MS**

L'ICP-MS analyse simultanément des éléments en trace et ultra-traces, voire des éléments dont la teneur est inférieure à  $10^{-6}$  g/g, et pour la détermination des rapports isotopiques dans les sols et les systèmes biologiques. Cette méthode permet la quantification de concentrations élémentaires très diverses, raison pour laquelle il est très précieux en Géochimie.

En utilisant cette méthode d'analyse, la mesure sera plus sensible que celle de l'ICP-AES. Cette dernière est utilisée pour la détection des éléments majeurs, tandis que l'ICP-MS est dotée d'une grande sensibilité capable d'analyser les concentrations de traces et ultra-traces.

L'ICP-MS est donc plus sensible à altérations extérieures. C'est pour cette raison que la méthodologie suivie pour la préparation de l'ICP-MS est plus rigoureuse.

De la même manière que pour l'ICP-AES, il faut faire une série de dilutions de traces pour élaborer une droite de calibration qui soit la base de nos calculs. Par contre, pour l'ICP-MS on doit toujours utiliser une solution de HNO<sub>3</sub> 2% et de l'eau dé-ionisée, de plus haute pureté, à l'heure de fabriquer nos échantillons.

De plus, il faut tenir en compte que le plasma de l'ICP-MS est moins stable, donc il est important d'ajouter une quantité connue d'un standard pour la calibration interne de l'appareil afin de compenser les possibles interférences physiques. Ce standard appelé Spike est composé d'une concentration souhaitée de 15 ppb en Be, As, In, Tm et Bi dans la solution finale. La présence du Spike permet que la variation du rendement d'ionisation du plasma reste stable. Ce standard interne doit être ajouté dans les échantillons mais aussi dans les solutions de traces.

Dans un dernier temps, il peut arriver qu'il existe des espèces qui provoquent des interférences dans la mesure des éléments de traces. Afin d'éviter cela, on analyse d'abord les concentrations initiales en Ce, Pr-Nd et Ba, éléments qui peuvent apparaître sous la forme d'éléments poly-atomiques, comme les oxydes et hydroxydes, et interférer alors sur la détection. Pour donner un exemple, le PrO (oxyde de Praséodyme) a une masse moléculaire de 157, la même que l'élément Gd. Par conséquent, cet oxyde sera détecté par le spectromètre de masse modifiant le signal correspondant au Gd. Cela peut arriver aussi par la présence d'isotopes de certains éléments dont les masses coïncident avec celles d'autres éléments.

## **Model d'âge de la tourbe**

Comme j'ai déjà expliqué dans l'introduction, le travail détaillé dans ce rapport fait partie d'une étude multidisciplinaire en collaboration avec l'équipe de paléoécologie de l'Université Paul Cézanne Aix Marseille 3. Cette équipe est chargée de l'élaboration d'un profil d'âge de la tourbe grâce à des analyses de carbone 14 et des études palynologiques. Voici une brève explication des deux champs d'analyse utilisés pour la datation de la tourbe :

### **a. Carbone 14**

La tourbe, en tant que sédiment riche en carbone, peut être datée grâce à la méthode du carbone 14 (isotope du carbone). Une partie de ce carbone présent dans les sédiments, qui provient du gaz carbonique atmosphérique, est radioactive (<sup>14</sup>C).

Un organisme vivant assimile le carbone sans distinction isotopique, donc la proportion de <sup>14</sup>C par rapport au carbone total (<sup>12</sup>C, <sup>13</sup>C et <sup>14</sup>C) est la même que celle qui est présente à l'atmosphère à ce moment-là. A la mort de l'organisme, les échanges avec l'atmosphère cessent. De là, la quantité de <sup>14</sup>C qu'il contient diminue au cours du temps selon une loi exponentielle connue (elle décroît de moitié tous les 5570 ans). En mesurant cette quantité de <sup>14</sup>C qui reste dans l'échantillon, il est possible de restituer le temps écoulé depuis la mort de l'organisme.

### **b. Palynologie**

En général, la palynologie permet d'obtenir une image de la communauté végétale d'un lieu par l'identification des grains et spores de pollen. Cette image peut être utilisée pour représenter l'évolution dans le temps de cette vie végétale d'une aire géographique précise. En effet, les végétaux, comme tous les êtres vivants, sont sensibles aux variations de température et d'humidité,

mais aussi à d'autres facteurs tels que la nature du sol ou les activités anthropiques. Par conséquent, ils offrent aussi une expression directe du climat et de conditions de vie dans lequel ils évoluent, et donc, ils s'agissent d'un document très précieux pour les études de paléoclimat.

Cependant, l'étude encadrant est composé d'un gros travail d'analyse et, concernant la datation de la tourbe, le profil n'a pas pu être complètement terminé pendant mon stage. C'est pour cette raison que nous avons établi un pseudo-modèle d'âge basé une étude palynologique effectuée sur la tourbière du Luitel (Wegmüller, S., 1977. Pollenanalytische Untersuchungen zur spät- und postglazialen Vegetationsgeschichte der französischen Alpen (Dauphiné). Verlag Paul Haupt, Bern, 185 pp), ainsi qu'à l'aide de points significatifs de la tourbe correspondants à une époque connue de l'histoire.

## Partie 2 : RESULTATS

### 1. Qualité analytique

La **qualité** analytique obtenue va dépendre des caractéristiques de la méthodologie suivie, tant au niveau de la machine utilisée (sensibilité, résolution, etc.) comme au niveau de la préparation des échantillons. Il est donc très important de réaliser un **contrôle** de ces caractéristiques du protocole mis en œuvre afin de tenir compte des possibles causes qui nous mènent à avoir des erreurs de mesure.

Pour savoir quelle confiance on doit accorder à notre méthode analytique, on vérifie sa précision et sa justesse. La **précision** est évaluée par la mesure de répliques d'un même échantillon, par contre, elle ne nous assure pas un résultat juste. De manière à vérifier la **justesse** des analyses on utilise les standards certifiés qui, traités comme des échantillons, nous permettent de vérifier la justesse des résultats analytiques.

Afin d'obtenir une bonne qualité de nos analyses on élabore les blancs, duplicats et répliques. Le blanc est la base de l'analyse, celui qui nous montre le bruit de fond de notre méthodologie. Le duplicat est la répétition analytique d'un même échantillon, ce qui nous indique l'homogénéité dans le procès de préparation et conditionnement des échantillons.

#### a. Analyse de mercure

Pour contrôler la justesse de l'appareil, on analyse un standard certifié (Mess-3, National research Council Canada), qui est un matériel de référence de sédiments marins dont la concentration est connue ( $0.091 \pm 0.009$  ppm). Cet analyse est effectué au début et à la fin de chaque journée d'analyses. L'écart type calculé pour nos analyses est de 9,637 % en moyenne.

Lors de l'analyse de blancs à l'AMA254, on pouvait observer que les nacelles vides contenaient une petite concentration de mercure due à l'absorption du mercure atmosphérique. Alors, même si cette concentration était très faible il faut toujours la prendre en compte.

D'un autre côté, on effectue des duplicats et triplicats sur certains échantillons de manière à avoir une meilleure précision de nos résultats. Les répliques sont effectués environ tous les cinq échantillons, mais on répète aussi des analyses d'un même échantillon d'une journée à autre. Cela nous permet de vérifier la calibration de l'AMA à chaque séance. (Surveillance de la justesse et précision de l'AMA: Annexe 5)

#### b. Analyse de métaux

Au cours du procès de minéralisation et analyse en ICP, on a élaboré des blancs de manière à connaître le bruit de fond de nos analyses (pouvant rester des résidus à cause d'un nettoyage incorrect des outils). Comme pour le mercure, ces blancs sont retranchés aux concentrations mesurées.

Quant aux standards certifiés, on utilise les sédiments de roches BR24, Jsd1, Jsd2 et LKsd1. Grâce à la connaissance de leurs compositions en métaux, on peut contrôler le bon fonctionnement de l'ICP et vérifier ses capacités de justesse. Dans nos analyses en ICP-MS, on a trouvé une erreur < 8% sauf pour les éléments As, Zr, Mo, Tl et Hf. (Annexe)

Les blancs et les duplicats sont élaborés pour les échantillons de tourbe, ainsi que pour les sédiments de roches et les étalons.

Par rapport au protocole de minéralisation, on a suivi deux méthodes afin de vérifier les différences entre les deux par rapport à la qualité analytique des résultats. Ce sont le traitement avec HF/HNO<sub>3</sub> (protocole décrit dans ce rapport) et le traitement avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/HNO<sub>3</sub>. La première méthode est beaucoup plus longue (évaporation) et dangereuse (manipulation de HF), tandis que la deuxième n'attaque que la matière organique. Les résultats sont d'une erreur d'entre 10 et 20% (Annexe) ce qui est satisfaisant pour notre approche.

## 2. Résultats

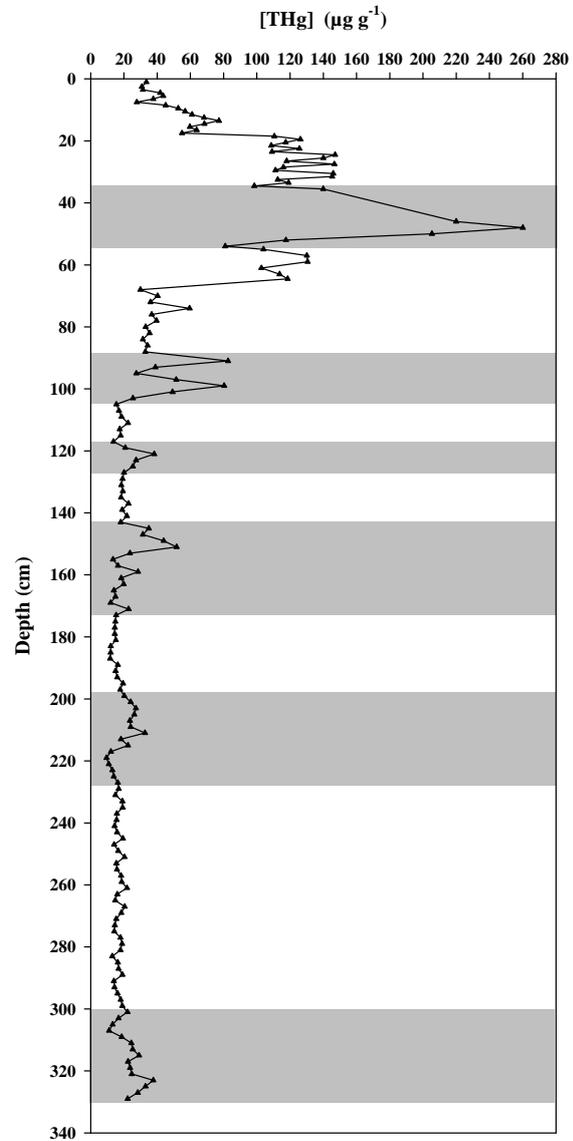
#### a. Mercure

La figure 7 présente les variations de concentration de mercure en fonction de la profondeur dans le profil de tourbe. Ce profil contient un total de 188 échantillons de tourbe correspondants à différentes profondeurs, arrivant à 324 cm sous le sol.

Tout d'abord, ce profil met en évidence cinq pics importants dont les plus importants sont identifiés entre 50 et 100 cm de profondeur. A partir de 150 cm de profondeur, on observe une stabilisation des concentrations au fur et à mesure qu'on descend dans le profil de la tourbe.

On peut aussi souligner que, allant de 20 cm de profondeur à la surface, la concentration de mercure diminue progressivement jusqu'à des concentrations faibles. Le pic à 50 cm, notamment le plus important atteint une teneur en Hg d'environ  $260,07 \mu\text{g g}^{-1}$ , concentration 6 fois supérieure à la tendance moyenne du profil.

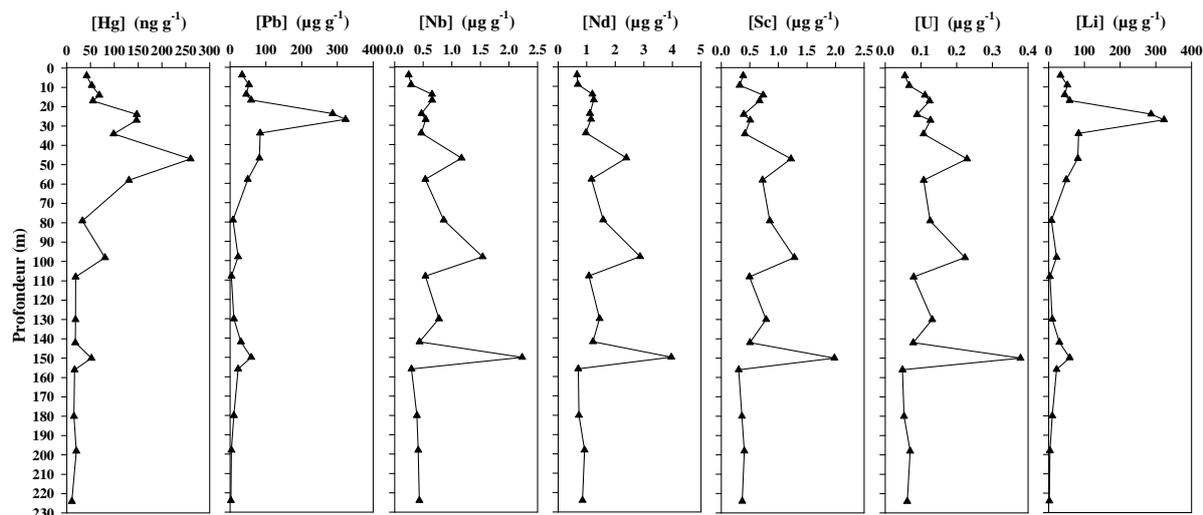
A 100 cm, le pic est beaucoup moins marqué, et atteint une valeur d'environ  $80 \mu\text{g g}^{-1}$  en mercure. Ensuite les valeurs diminuent autour d'une ligne de base autour de  $20 \mu\text{g g}^{-1}$  pour l'ensemble du bas du profil, à l'exception de trois hausses de concentration: la première de 140 à 160 cm, la deuxième de 200 à 230 cm, et finalement une autre dans les derniers 25 cm. Ces trois pics n'arrivent même pas au  $40 \mu\text{g g}^{-1}$ .



**Figure 7: Profil de teneur en Hg par rapport à la profondeur**

#### b. Autres métaux

Parmi tous les métaux et métalloïdes analysés à l'ICP, nous avons choisi des éléments trace n'ayant pas de source atmosphérique (Nb, Nd, Sc, U, Li) et le plomb qui a également une origine atmosphérique (liée à l'exploitation de minerais ou à la combustion de carburants fossile), pour compléter nos résultats et interprétations sur l'origine de l'accumulation du mercure dans les couches sédimentaires de la tourbe. En effet, en comparant la distribution du mercure le long du profil par rapport à ces éléments, nous pourrions mieux identifier ses sources et origines.



**Figure 9 : Concentration des éléments Hg, Pb, Nb, Nd, Sc, U et Li par rapport à la profondeur (jusqu'à 230cm)**

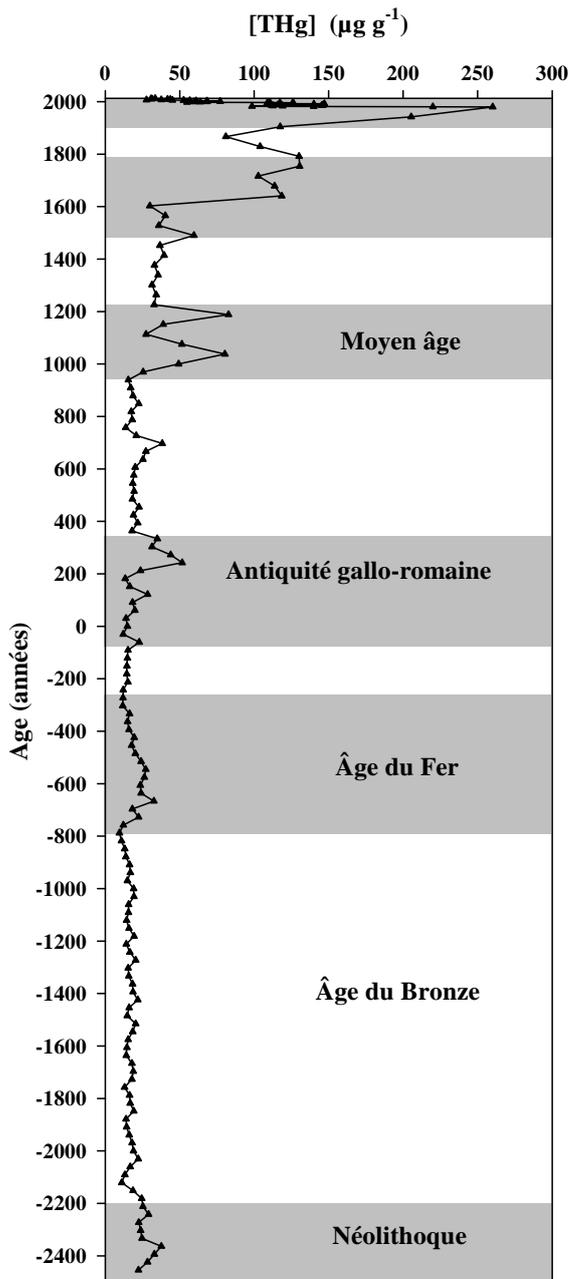
Les profils d'éléments trace n'ayant pas de source atmosphérique (Nb, Nd, Sc, U, Li) ne présentent pas de hausse de concentrations dans la partie supérieure du profil (à l'exception du Li) mais un seul pic autour de 150 cm. A l'opposé des précédents, le plomb mais aussi le Li, présente des variations de concentration assez similaires à celles du Hg, avec un pic important à 30 cm de profondeur.

## Partie 3 : DISCUSSION

### 1. Analyse du profil de mercure par rapport à l'âge

Nous allons effectuer l'analyse des concentrations en fonction de l'âge de la carotte, qui est calculé pour chaque profondeur grâce au modèle d'âge défini pour la tourbe. Les dates sont comprises entre les années 2000 après JC et 2400 avant JC.

Le concept d'anthropisation recouvre un vaste ensemble de situations, dès le contexte politique-économique ou les exploitations urbaines ou industriels, jusqu'à l'évolution démographique des populations. Afin de bien interpréter l'activité de l'homme enregistré dans la tourbe, il semble plus logique de commencer la discussion par l'époque la plus ancienne en revenant jusqu'à nos jours :



**Figure 8 : Profil de teneur en Hg par rapport à l'âge**

et bronze, comme on peut regarder dans des autres études effectuées (Guyard et al. 2007 ; Thevenon et al. 2011). Après 300 ans après J.C., on observe une brusque descente des concentrations en mercure associée au déclin de l'empire Romain, phénomène souligné aussi par Thevenon et al, 2011. La cause de cette variation est la migration et l'abandon des terres ainsi que le reboisement en toute l'Europe de l'Ouest. Cette situation de basse concentration dure jusqu'à la moitié du Moyen Âge, voire près des années 1000.

- Moyen Âge (500 à 1500 après JC)

C'est à cette époque-là que les pics importants de mercure commencent à apparaître. La hausse de la concentration en mercure est due à un important développement de la sidérurgie et également à

- Néolithique (de 6000 à 2200 avant JC)

Notre séquence couvre les 200 dernières années de l'époque du Néolithique, période caractérisée par l'apparition de l'agriculture et la domestication des animaux, donc de la sédentarisation des hommes. La fin du Néolithique est associée à un léger enrichissement en métaux (Cu, Pb, Hg) lié à la première phase de l'agriculture par qui fait suite au déboisement. Par contre, on n'observe pas de forte concentration en mercure dans notre tourbe ( $20 \mu\text{g g}^{-1}$  en moyenne).

- Âge du Bronze (de 2200 à 800 avant JC) et Âge du Fer (de 800 à 52 avant JC)

L'âge du Bronze et du Fer se caractérise par l'exploitation des premières mines. Cette exploitation provoque l'émission de mercure vers l'atmosphère due à l'utilisation d'une grande quantité de bois comme combustible pour le brûlage des minerais. Contrairement à ce que l'on peut observer dans d'autres études d'archives naturelles alpines (T.Thevenon et al., 2011), il n'y a pas une grande concentration en mercure à cette époque, mais une ligne plutôt stable environ  $15 \mu\text{g g}^{-1}$ .

À l'âge du Fer, la tendance de la courbe du mercure augmente légèrement par rapport à l'âge du Bronze. On observe un pic qui dépasse la moyenne au début de cette époque, se stabilisant après sur la ligne de base.

- Antiquité gallo-romaine (de 50 avant JC à 500 après JC)

Pendant cette période on observe une hausse des concentrations vers 250 ans après J.C. que l'on peut relier à l'existence d'une activité humaine légèrement plus marquée bien qu'elle reste moins importante qu'au Moyen Âge. Le mode de vie à l'époque des Romains caractérisé par une

importante exploitation des minerais, l'insertion d'une économie monétaire et la floraison de la métallurgie du fer

l'utilisation dans le champ de la médecine, l'industrie ou l'alchimie. L'utilisation du mercure atteint des distinctions inattendues surtout en Espagne pendant l'époque d'or des Royaumes Islamiques (800-1100 après JC).

- L'époque de la Renaissance (1500 à ~ 1700 après JC)  
À partir du XV<sup>ème</sup> siècle, les concentrations en mercure commencent à croître fortement. Cette période comprend la découverte de l'Amérique et, par conséquent, la forte exploitation des ressources métalliques dans le nouveau monde (or argent) par amalgamation avec le mercure. L'utilisation massive du Hg extrait des mines d'Almaden (Espagne), Idria (Slovénie), Monte Amiata (Italie) et aussi en Huancavelica (Pérou), ainsi que l'extraction aurifère en Amérique du Sud explique l'augmentation des sources anthropiques polluants jusqu'à la fin du 19<sup>ème</sup> siècle.
- Concernant l'époque la plus récente, on peut attribuer le grand pic de concentration de mercure, fortement croissant à partir des années 1900, à l'intense pollution atmosphérique liée à la consommation de charbon, de pétrole et au fort développement des activités industrielles à l'échelle de la planète dans les dernières années. La diminution progressive des concentrations de mercure est en accord avec des études récentes qui montrent une diminution des émissions anthropiques liées à l'évolution de la réglementation des émissions de mercure et aux évolutions technologiques (améliorations des systèmes d'incinération...). (Engstrom et al, 2007)

## 2. Facteur d'enrichissement

Afin de connaître l'origine de Hg présent dans la tourbe, naturelle ou anthropique, on calcule le facteur d'enrichissement (EF) qui sert à quantifier le pourcentage d'acquisition ou de perte d'un élément mobile (j), dans notre cas le mercure, par rapport à un élément réfractaire (i) n'ayant pas de source atmosphérique.

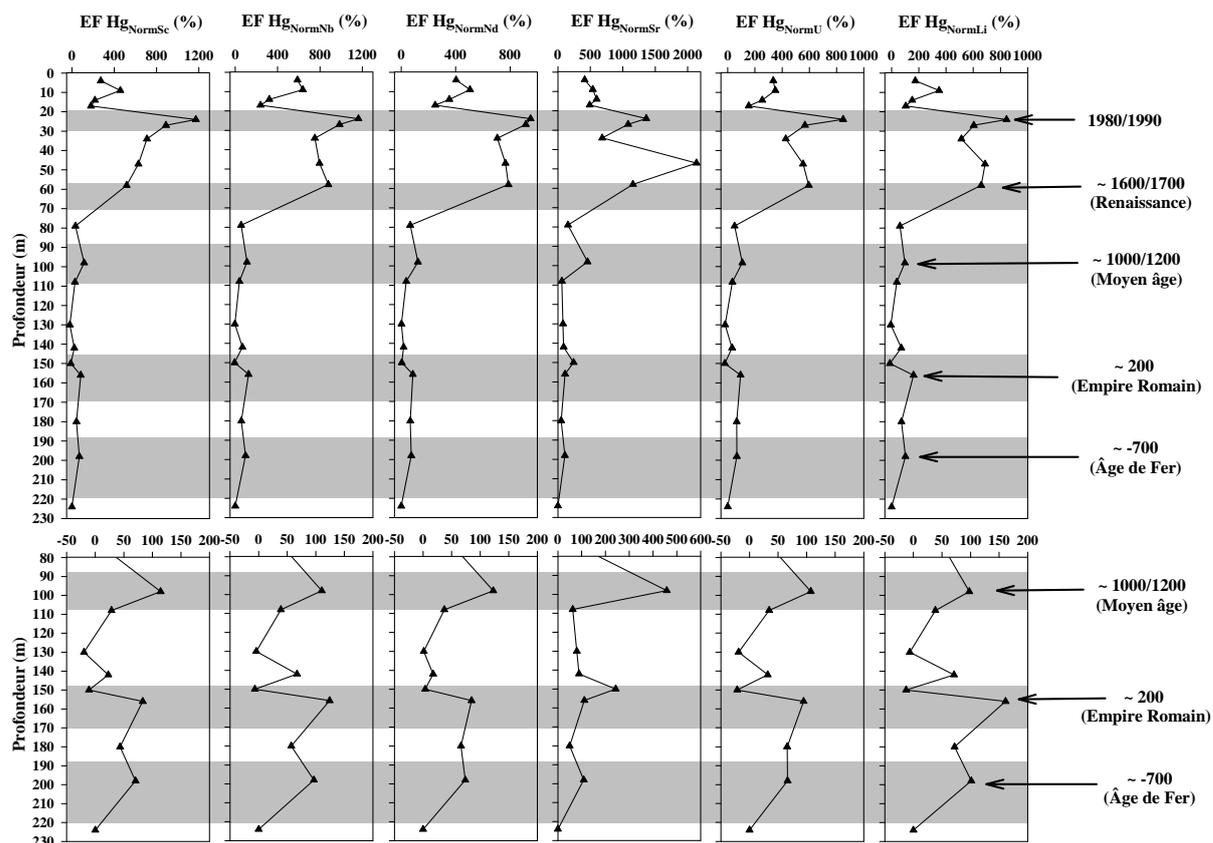
Ce facteur compare les variations du mercure et des éléments de référence (Nb, Nd, Sc, U, Li) mettant en rapport des concentrations à une grande profondeur qu'on fixe et qui est la base de notre calcul (s) et une profondeur (p) qui varie tout au long du profil du sol.

La formule utilisée est la suivante :

$$EF_{j,s}(\%) = 100 * \left( \frac{[j]_s}{[i]_s} \right) * \left( \frac{[i]_p}{[j]_p} - 1 \right)$$

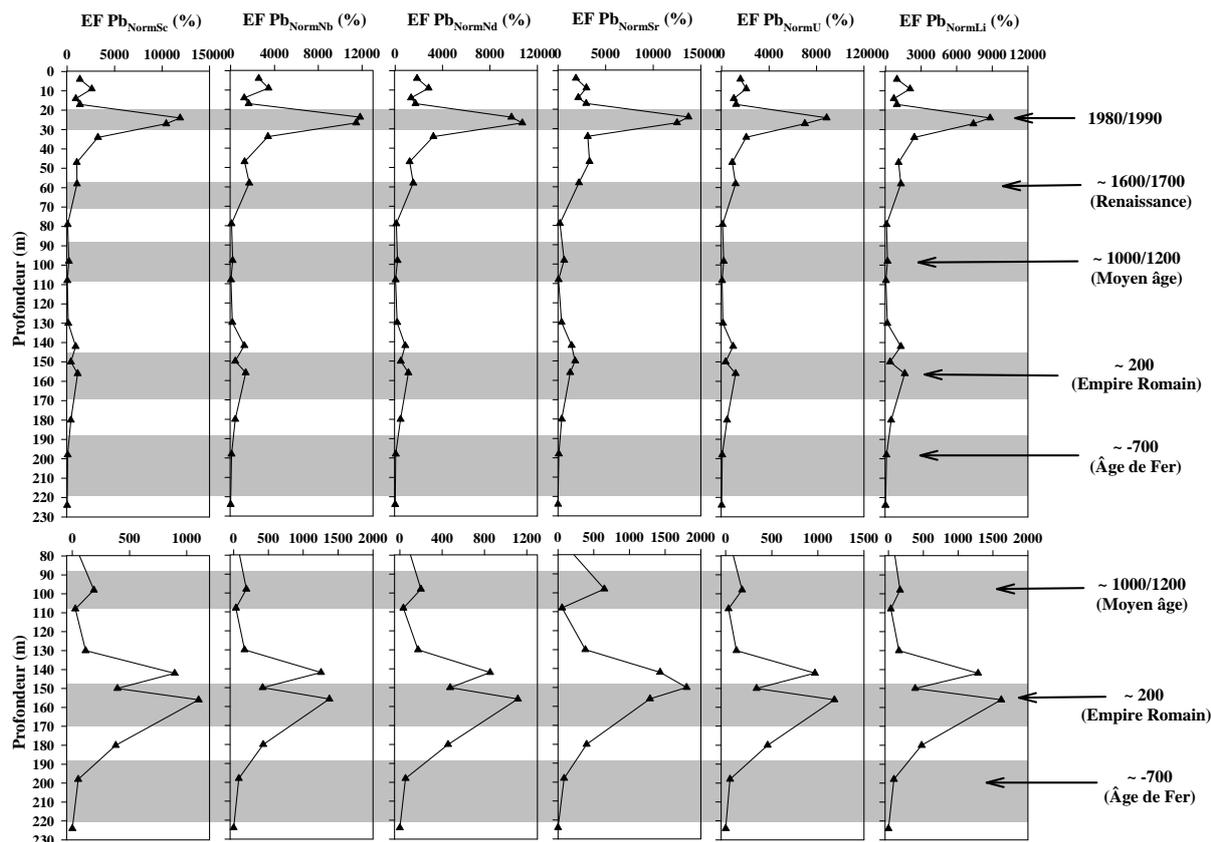
Etant [j] : Concentration de l'élément mobile (Hg)  
[i] : Concentration de l'élément de référence

Les indices représentent : s- « matériel du sol »  
p-« matériel parental »



**Figure 10 : Facteur d'enrichissement de Hg**

On observe une tendance similaire pour les différents facteurs d'enrichissement calculés en fonction des 6 différents proxy. Ces graphiques nous permettent de valider notre interprétation des variations de concentrations d'Hg en fonction de la profondeur. En effet, on observe bien des enrichissements importants durant la renaissance et la période moderne. Ces profils montrent également des enrichissements sur les périodes de l'âge de fer, l'empire romain et le moyen âge avec des amplitudes beaucoup moins marquées que pour les périodes récentes.



**Figure 11 : Facteur d'enrichissement du Pb**

En calculant le facteur d'enrichissement du Pb par rapport aux mêmes proxies, on peut apercevoir l'existence d'un grand pic à 25 cm de profondeur ainsi que le renforcement du signal de ce métal à 150 cm.

L'apparition du pic de Pb à cette dernière profondeur correspond à la forte extraction et utilisation de ce métal à l'époque de l'Empire Romain. Ils s'en servaient pour la fabrication des objets usuels (céramiques, hameçons, ustensiles de cuisine, vaisselles, tuyaux, etc.) mais aussi ils l'utilisaient sous la forme d'acétate de plomb pour conserver et sucrer le vin. Cela renvoie à la forte intoxication à cause de l'ingestion du plomb, nommée saturnisme, surtout associée à cette civilisation.

Quant à l'augmentation du Pb atmosphérique à 25 cm, la cause principale est attribuée à la présence de cet élément dans des additifs antidétonants ajoutés à l'essence depuis les années 1920. L'addition de ces composés à base de plomb (et aussi de manganèse) était destiné principalement à l'augmentation de l'indice d'octane, c'est-à-dire, une amélioration du rendement de l'essence. A partir des années 1970, l'énorme pollution entraînée par la combustion des métaux lourds (Pb, Mn, Hg, Cd, etc.) dans l'atmosphère et aussi le danger pour la santé ont été pris en compte et, par conséquent, l'addition de ces composés ( $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ ) a été contrôlée (1970) puis interdite (2000) en Europe. Cela nous permet donc de fixer une date approximative de notre profil d'âge.

### **3. Origine naturelle du Hg : Hg lithogène-Hg exogène**

Pour distinguer l'origine naturelle de Hg, exogène ou lithogène, on utilise aussi des éléments immobiles de référence. Pour chaque profondeur on peut calculer la concentration de mercure d'origine lithogène grâce à cette formule :

$$[\text{Hg}]_{\text{lithogène},s} = [\text{Hg}]_p / [k]_p * [k]_s$$

Donc pour l'exogène:

$$[\text{Hg}]_{\text{exogène},s} = [\text{Hg}]_s - [\text{Hg}]_{\text{lithogène},s}$$

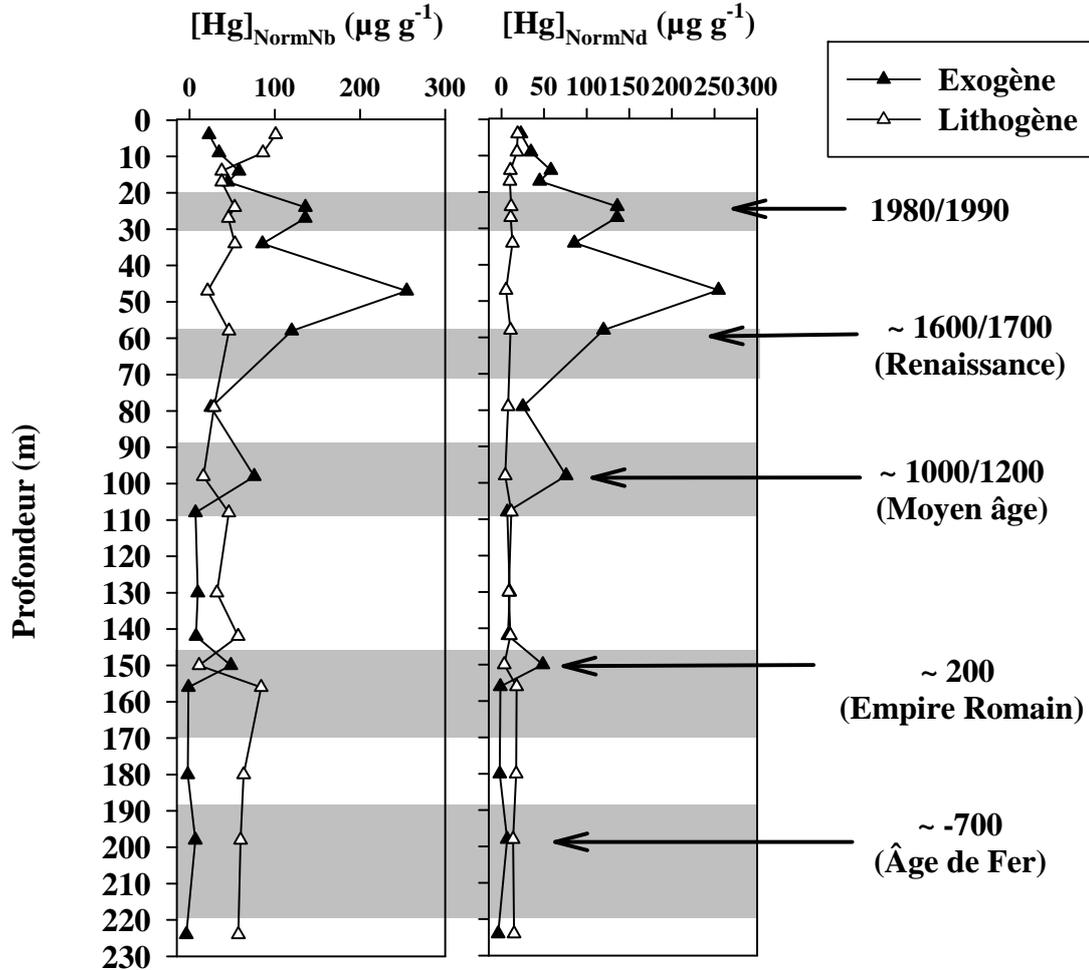


Figure 12 : Concentration de Hg exogène et Hg lithogène.

Nous avons calculé ces concentrations par rapport aux deux éléments de référence : Nb et Nd. Cela nous montre des résultats similaires pour les deux profils, où l'origine atmosphérique du Hg devient de plus en plus importante au fur et à mesure qu'on s'approche au XIX<sup>ème</sup> siècle, voire le début de la Révolution Industrielle. La déposition de mercure d'origine exogène atteint les 260 µg g<sup>-1</sup> tandis que la déposition naturelle de fond (étape préindustrielle) a 15 µg g<sup>-1</sup> en moyenne. Ce rapport permet donc de donner une idée de l'importance de l'impact humaine sur l'absorption du mercure atmosphérique.

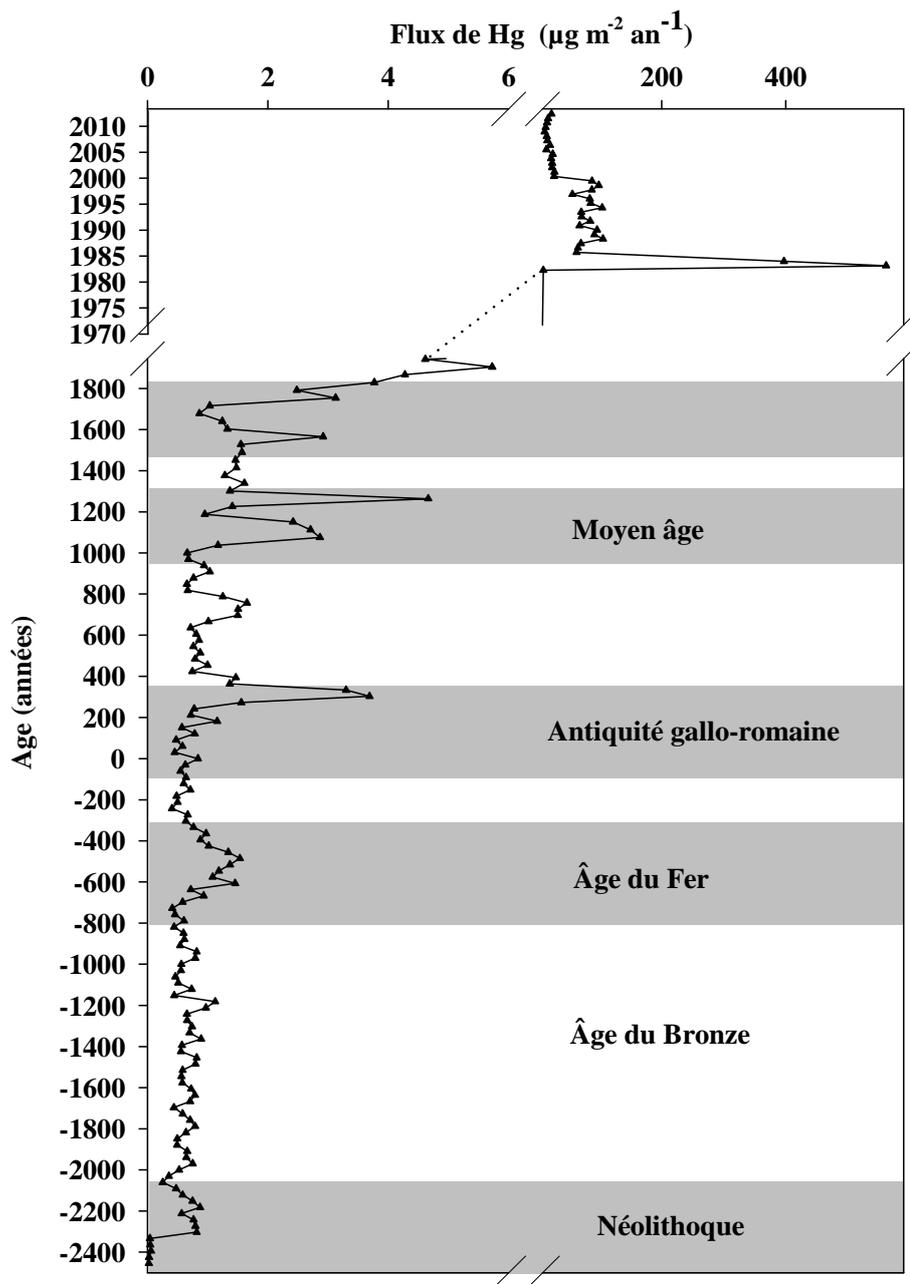


Figure 13 : Flux surfacique annuel de Hg

Enfin, à partir de la densité du sédiment et du modèle d'âge nous avons calculé les flux surfaciques annuels de mercure atmosphérique (Figure 13):

Flux = [Hg] \* masse volumique / intervalle de profondeur / intervalle d'âge.

Ce profile de flux de Hg vient confirmer les précédentes observations, mettant en évidence la hausse des flux de mercure enregistré par la tourbière du Luitel depuis l'antiquité gallo-romaine ( $F = 2 \text{ à } 4 \text{ } \mu\text{g Hg/m}^2/\text{an}^{-1}$ ) jusqu'à nos jours ( $F = 6 \text{ à } 460 \text{ } \mu\text{g Hg/m}^2/\text{an}^{-1}$ ).

## CONCLUSIONS

L'étude en haute résolution du mercure et des éléments traces métalliques de la tourbière du Luitel nous a permis de retracer l'histoire des activités humaines depuis le néolithique jusqu'à nos jours. Pendant les périodes du Néolithique, des Âges du Bronze et du Fer, l'activité humaine s'accroît progressivement avec des phases d'activités plus intenses caractérisées par des dépôts plus importants de mercure par rapport aux métaux traces dépassant le dépôt naturel. Ceci est dû aux changements du paysage (déboisement) ce qui est reflété sur tous les graphiques élaborés. Ces variations des indices d'anthropisation témoignent de variations à l'égard de l'occupation du territoire, ce qui nous amène à penser que les hommes ont migré à plusieurs reprises dans la région. Les EF des flux de Pb et Hg restent aussi assez bas avant les activités d'exploitation minières romaines, ce qui coïncide avec Thevenon et al. Conséquemment, l'augmentation progressive des dépositions de Pb et Hg souligne le début de l'intensification des activités humaines pendant la période Romaine, le Moyen Âge et le début de la Renaissance. La croissance de l'industrie de la moitié du XIX<sup>ème</sup> jusqu'à nos jours est reflétée par les EF de Hg et Pb ainsi que par la forte augmentation des flux de Hg atmosphérique allant de 60 cm de profondeur jusqu'à la surface. Par contre, il existe de différences entre les profils de Pb et Hg pendant cette époque, qui montrent une majeure pollution atmosphérique de Pb correspondant à la consommation de carburant des automobiles.

Ces résultats suggèrent donc l'intérêt d'explorer les archives naturelles et la variabilité naturelle des flux des métaux, de sorte à restituer les variations environnementales et de l'occupation du territoire tout au long de l'histoire de l'humanité. Grâce à l'étude de la composition métallique d'une tourbière ainsi que les analyses menées par les domaines de la sédimentologie, palynologie et paléo-environnement, on est capables de tracer l'histoire de la déposition sédimentaire enregistrée dans les couches du sol. Les résultats obtenus sur la concentration de mercure nous permettent de faire des estimations sur les variations reliées au dépôt naturel, ainsi que celles qui sont subséquentes de l'activité humaine.

## **BILAN PERSONNEL**

Lors de mon séjour dans un laboratoire chimique, j'ai vécu ma première expérience dans le monde de la recherche et, en général, dans le monde du travail. Je pense que cette approche m'a servi à compléter mes études ainsi qu'à mettre en œuvre les connaissances apprises pendant mon parcours universitaire. Malgré que le sujet ne correspondait pas complètement à mon domaine d'études. Je l'ai trouvé très intéressant car j'ai connu les principes de la géochimie, en mettant en rapport l'impact de l'homme et les changements environnementaux, ce qui m'a vraiment plu.

Quant aux manipulations dans un laboratoire, j'ai appris l'importance de prendre des mesures qui garantissent un bon fonctionnement des appareils ainsi qu'un correct protocole. Etant donné qu'on ne peut jamais obtenir une valeur exacte, il faut s'assurer de faire des analyses correctes pour minimiser les erreurs. De plus, j'ai eu l'opportunité de travailler avec différents appareils d'analyse et différentes méthodologies, tout en les comparant, ce qui est essentiel pour ma carrière en tant que technicien chimiste.

En outre, l'ambiance de travail au sein de ce laboratoire m'a permis de comprendre le fonctionnement de la recherche ainsi que d'améliorer mon français.

Bref, ce stage a été une expérience très positive que j'ai pu réaliser grâce à mon année Erasmus.

## GLOSSAIRE

**Anthropique** : activité due à l'action humaine.

**Anaérobiose, anoxie** : conditions de vie dans l'absence ou fort déficit en oxygène. Un organisme anaérobie est capable de vivre et de se développer dans un environnement de ces caractéristiques.

**Atterrissement** : passage progressif d'un milieu aquatique vers un milieu plus terrestre par comblement du a la sédimentation minérale et a l'accumulation de débris végétaux.

**Ericacées** : famille de plantes monopétales dont font partie l'arbusier, les myrtilles, le raisin d'ours, les rhododendrons et les bruyère

**Isotope** : Chacun des différents types d'atomes d'un même élément, différant par leur nombre de neutrons mais ayant le même nombre de protons et d'électrons, et possédant donc les mêmes propriétés chimiques.

**Lac-tourbière** : tourbière entourant un petit lac qu'elle finit par recouvrir.

**Limnogène** (tourbière): tourbière issue de l'atterrissement d'un plan d'eau.

**Minérotrophe** (tourbière) : tourbière alimentée par des eaux de ruissellement ou phréatique. On y observe majoritairement des laiches, des roseaux et des mousses n'appartenant pas au genre **sphaigne**. La tourbe produite est noire et son pH s'élève de 6 à 8.

**Métalloïde** : élément chimique ne pouvant ni être classés dans la famille des métaux ni dans celles des non-métaux. Élément qui a des caractéristiques intermédiaires.

**Ombrotrophe** (tourbière) : tourbière alimentée par la neige et les pluies, très pauvres en minéraux, donc acides. Elles s'appellent tourbières hautes, tourbières bombées ou haut marais. Elles sont caractérisées par un cortège spécifique de **sphaignes**. La tourbe produite est beige (blonde) et a un pH acide (de 3 à 5)

**Paléoclimat** : ancien climat d'une région, reconstitué par l'étude du pollen et d'autres fossiles présents dans les niveaux tourbeux.

**Palynologie** : science consacrée a l'étude des grains de pollen ou de spores fossiles pour reconstituer l'histoire du climat et de la végétation.

**Sphaignes** : Mousse caractérisée par des tiges feuillées qui forment des tourbières par accumulation de leur matière organique. Elles sont typiques des tourbières plutôt acides, parfois très acides.

**Tourbière** : zone humide possédant une végétation productrice et accumulatrice de tourbe.

# BIBLIOGRAPHIE

## Ouvrages

- O.Manneville, *Le Monde des tourbières et des marais*, Delachaux et Niestlé, Paris, **1999**.
- M.Berenger, *Dossier de prise en considération pour la préservation et la gestion des Tourbières du Massif de Belledone*, Avenir, Grenoble, **2007**.
- J. Courteaud, *Thèse : Etude paléoenvironnementale du cycle du mercure à travers sa composante élémentaire gazeuse Hg<sup>0</sup>*, Grenoble, **2006**.
- Mires and Peat, *Coring and sub-sampling of peatlands for palaeoenvironmental research*, **2010**, vol.7, p.3-6.
- S.Payette et L.Rochefort, *Ecologie des Tourbières du Québec-Labrador*, Université Laval, Québec, **2001**, chapitre 2.
- B. Pénicaut, C. Bonnefoy, C. Moesch, G. Lachâtre, *Spectrométrie de Masse à Plasma couplé par induction (ICP-MS). Potentialités en analyse et en biologie*, Ann Pharm Fr, Limoges, **2006**, p.312-315
- P.Allée et L.Lespez, *L'érosion entre Société, Climat et Paléoenvironnement*, GEOLAB-UMR 6042-CNRS, Clermont-Ferrand, **2004**.
- C. Desplanque et S. Garambois, *Caractérisation de la paléotopographie de la tourbière ombrotrophe du Luitel au moyen de méthodes géophysiques*, ONF Isère et LGIT, Grenoble, **2009-2010**.
- F. Thevenon , S. Guédron, M. Chiaradia , J.L Loizeau , J. Poté , *(Pre-) historic changes in natural and anthropogenic heavy metals deposition inferred from two contrasting Swiss Alpine lakes*, Quaternary Science Reviews, **2011**, 32, p.224-233)
- Environmental science & technology, H.Biester, R.Bindler, A. Martinez-Cortizas et D.R. Engstrom, *Modeling the Past Atmospheric Deposition of Mercury Using Natural Archive*, **2007**,vol. 41
- A. Mark Pollard et Carl Heron, *Archaeological Chemistry*, University of Bradford, UK, **1996**
- S. Guédron, *Thèse : Impact de l'exploitation minière en Guyane française sur les flux de mercure vers les écosystèmes aquatiques*, Grenoble, **2008**
- Marteel, *Thèse : Evolution Naturelle des éléments présents à l'état de traces (métaux lourds, metalloïdes, terres rares) et isotopes du plomb dans la carotte de glace EPICA/DOME C (Antartique de l'Est)*, Grenoble, **2007**

## Sites Web

ONF Office National des Forêts : <http://www.onf.fr/>  
Institut IRAMIS-CEA : <http://iramis.cea.fr>  
<http://fr.calameo.com/read/00002441923587057ac16>

# **ANNEXES**

## Annexe 1: Profils de la zone des prélèvements

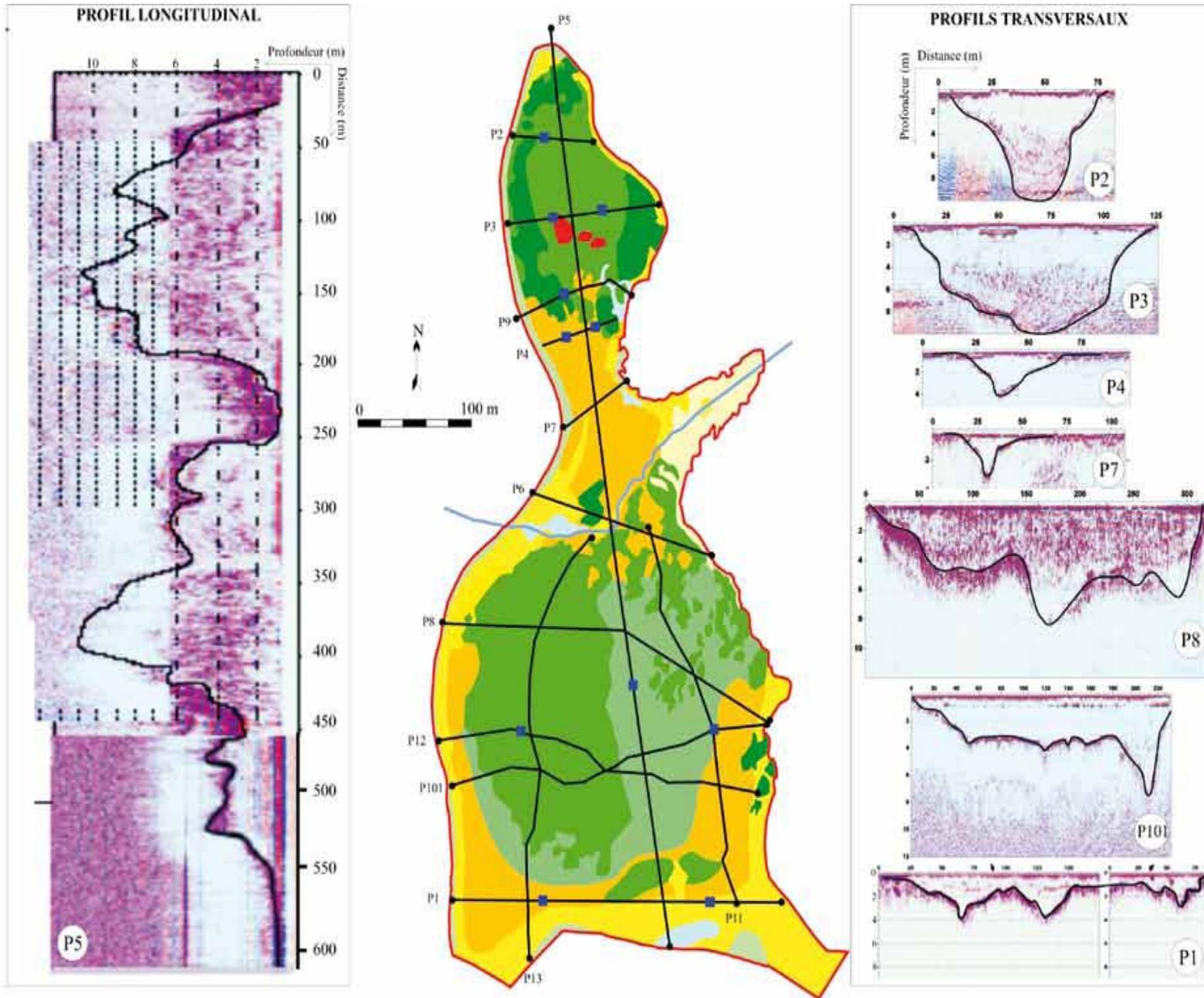
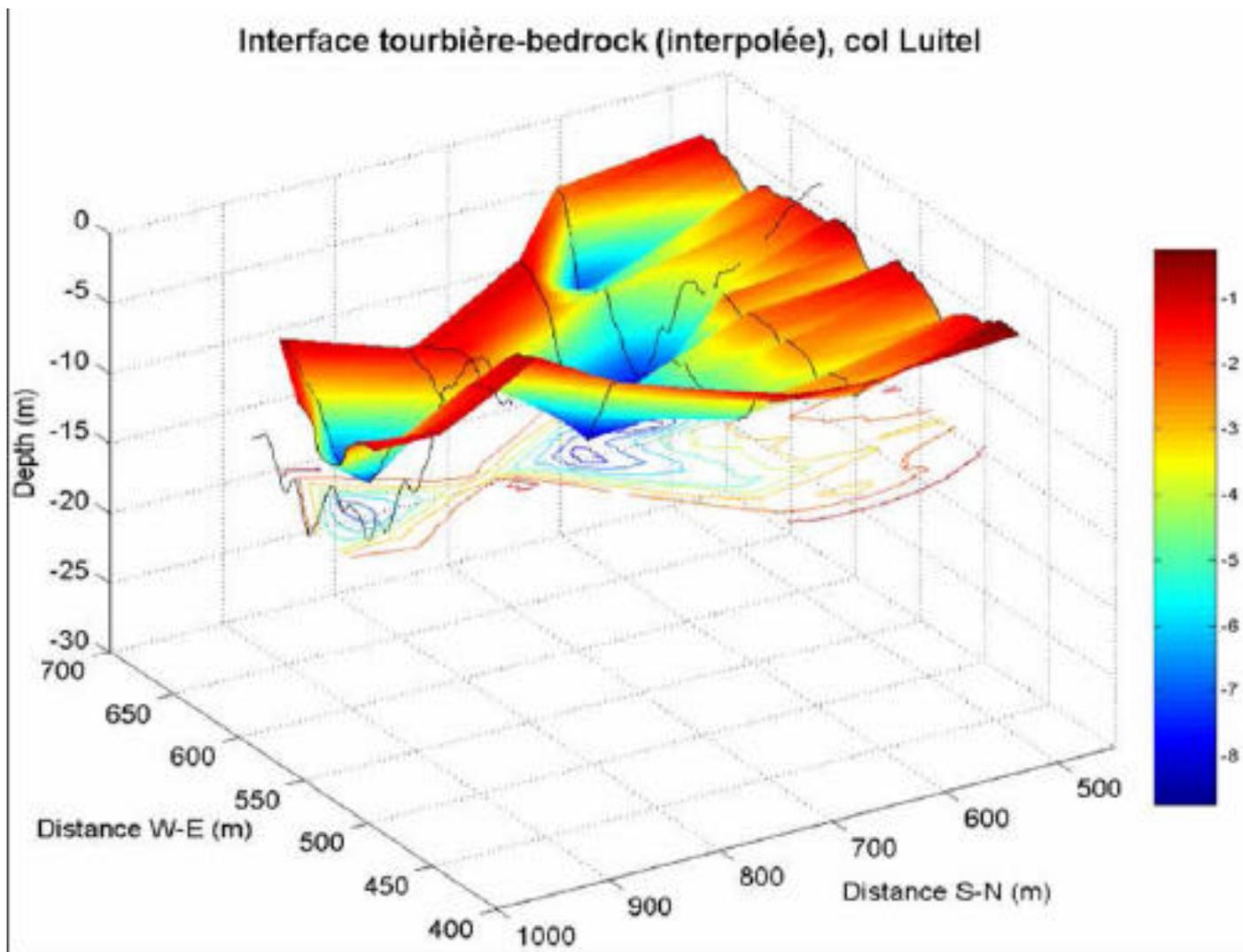


Figure 1 : Zone des acquisitions et profils géophysiques correspondants



**Figure 2.** Carte 3D obtenu par interpolation des profondeurs de l'interface déduites des 7 profils.

(Images extraites du rapport « *Caractérisation de la paléotopographie de la tourbière ombrotrophe au Luitel au moyen de méthodes géophysiques* », Carole DESPLANQUE et Stéphane GARAMBOIS)

## Annexe 2 : Photos du carottage de la tourbière de Chirens



Figure 1 : Insertion du carottier russe



Figure 2 : Numérotation des carottes



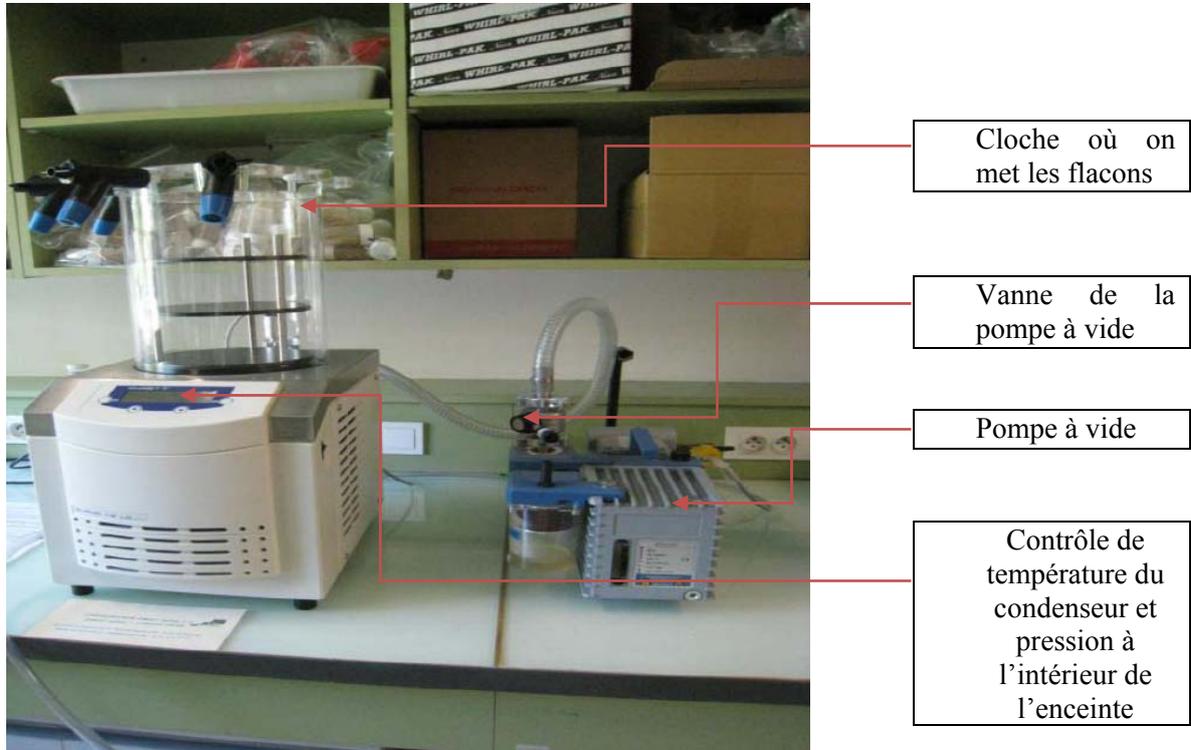
Figure 3 : Transition tourbe brune et blonde (profondeur)



Figure 4 : Emballage de la carotte en film en plastique

## Annexe 3: Lyophilisateur

### Photo du lyophilisateur



**Figure 5 : Photo du lyophilisateur utilisé dans le laboratoire de Géochimie**

### Méthodologie

Avant de lyophiliser, il faut enlever les bouchons et les remplacer par un petit papier soutenu par un élastique, ce qui permet la sortie de la vapeur d'eau et évite que les particules solides s'échappent.

Pour effectuer la lyophilisation, il est nécessaire d'attendre 20 minutes après la mise en route de l'appareil de sorte que le condenseur se refroidisse (environ  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Quand il est prêt les échantillons sont insérés sous la cloche, puis on tourne la vanne pour effectuer le vide à l'intérieur. La pression est marquée sur l'écran et il est important de vérifier qu'elle descende lentement jusqu'à  $0.15\text{ mbar}$  à peu près.

## Annexe 4: Broyage mécanique



L'échantillon de tourbe est placé dans un petit bol circulaire en porcelaine où on met 5 billes, qui permettent le broyage. La finesse finale peut atteindre  $1\mu\text{m}$  (Site web : [www.fritsch-france.fr](http://www.fritsch-france.fr))

Les deux bols sont après placés sur le broyeur où on les fait tourner à une grande vitesse qui peut aller de 100 à 800 rpm. L'échantillon est broyé par l'impact et le frottement entre les billes de broyage et la paroi du bol à haute énergie.

Figure 6 : Outils nécessaires pour le broyage

Photo du broyeur mécanique utilisé, marque FRITSCH

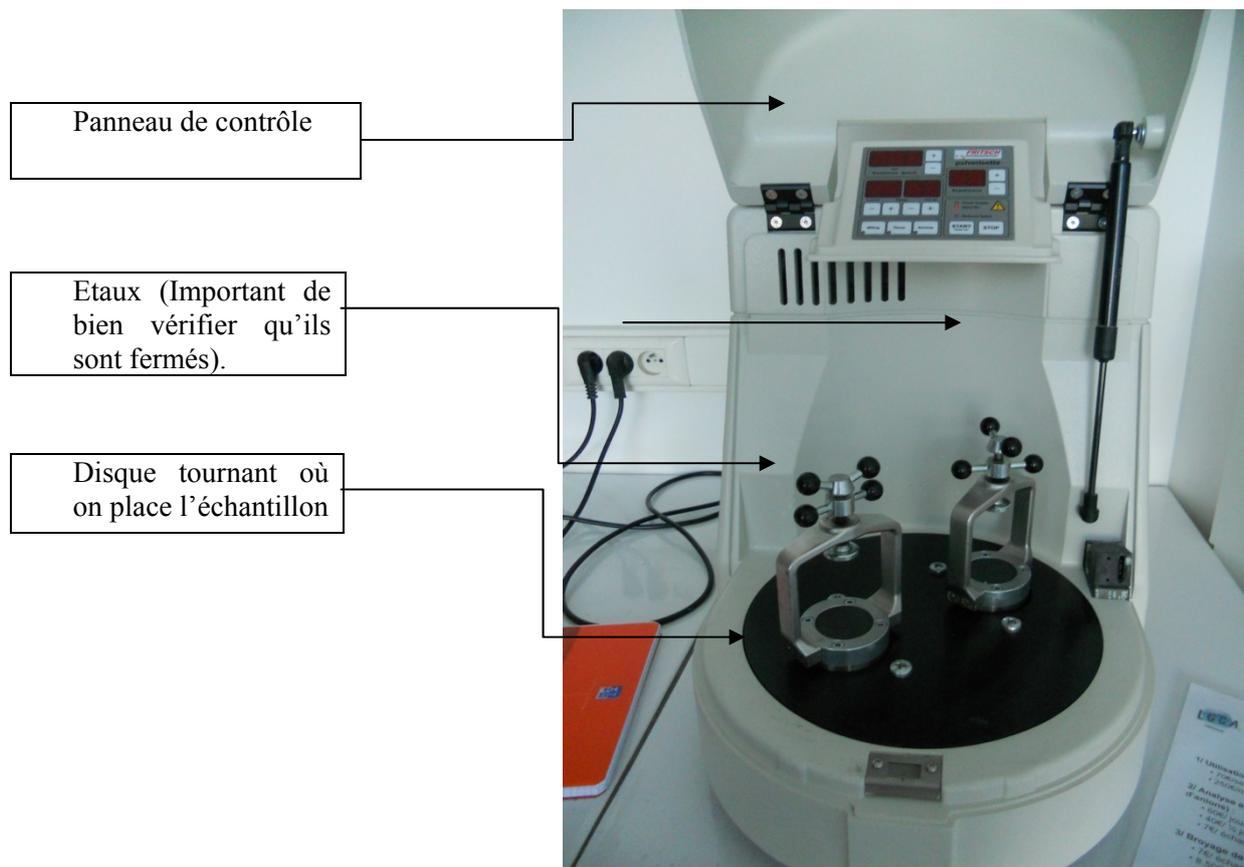
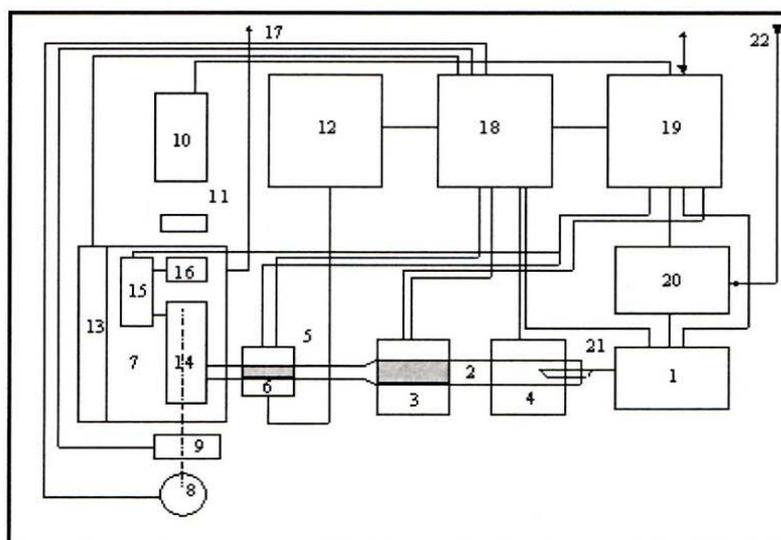


Figure 7 : Photo du broyeur mécanique du laboratoire de Géochimie

## Annexe 5: AMA 254

### Schéma et photo de l'appareil



**Figure 2.** Schéma de fonctionnement de l'analyseur AMA-254®

Système d'introduction automatique de l'échantillon Source 1: 12: électrique

2: Tube catalytique 13: Chauffage des cellules optiques

3: Four catalytique (900 °C) 14: Grande cellule optique

4: Four de décomposition (750 °C) 15: Cuve de transfert

5: Amalgameur (piège de sable doré) 16: Petite cellule optique

6: Four du piège doré 17: Evacuation des gaz

7: Support des cellules optiques 18: Source électrique

8: Lampe au mercure 19: Electronique et interface-PC

9: Obturateur 20: Régulateur du débit d'oxygène

10: Photomultiplicateur 21: Nacelle porte échantillon

11: Filtre interférentiel 22: Entrée d'oxygène

**Figure 8 :** Schéma de fonctionnement de l'AMA254



Figure 9 : Photo de l'AMA254

## Surveillance de la justesse de l'AMA

Tableau des mesures sur le standard (Mess-3)

<b>[Hg] Mess 3 (ppb)</b>	<b>Erreur (%)</b>
101,024	11,0153846
76,618	15,8043956
78,365	13,8846154
110,951	21,9241758
99,051	8,84725275
101,46	11,4945055
78,619	13,6054945
98,595	8,34615385
88,856	2,35604396
99,869	9,74615385
90,545	0,5
95,633	5,09120879
85,496	6,04835165
92,495	1,64285714
103,183	13,3879121
100,554	10,4989011

Concentration théorique du Mess 3 : 91 ppb

Tableau des analyses des répliques effectués, moyenne et écart type (Surveillance précision)

N° échantillon	Teneur en Hg (ng/g)	Réplica (ng/g)	Triplicata (ng/g)	Moyenne (ng/g)	Ecart type à la moyenne(%)	Ecart type (ng/g)
LUI_0-2	32,62	34,46		<b>33,54</b>	<b>3,88</b>	1,30
LUI_2-3	28,46	33,21		<b>30,83</b>	<b>10,90</b>	3,36
LUI_3-4	30,99	33,11	30,24	<b>31,45</b>	<b>4,72</b>	1,48
LUI_8-9	48,82	41,50		<b>45,16</b>	<b>11,46</b>	5,18
LUI_23-24	96,13	122,26		<b>109,19</b>	<b>16,92</b>	18,48
LUI_29-30	101,97	120,56		<b>111,27</b>	<b>11,81</b>	13,15
LUI_35-37	140,64	139,23		<b>139,94</b>	<b>0,71</b>	1,00
LUI_C-45-47	219,92	220,03		<b>219,98</b>	<b>0,03</b>	0,08
LUI_C-47-49	258,42	261,72		<b>260,07</b>	<b>0,90</b>	2,33
LUI_C-51-53	118,59	116,39		<b>117,49</b>	<b>1,32</b>	1,55
LUI_C-53-55	74,60	87,29		<b>80,94</b>	<b>11,09</b>	8,98
LUI_C-55-58	42,98	44,10		<b>43,54</b>	<b>1,82</b>	0,79
LUI_D-56-58	139,06	121,16		<b>130,11</b>	<b>9,73</b>	12,66
LUI_D-58-60	141,55	119,61		<b>130,58</b>	<b>11,88</b>	15,52
LUI_D-60-62	101,52	103,95		<b>102,74</b>	<b>1,67</b>	1,72
LUI_C-67-69	31,29	28,59		<b>29,94</b>	<b>6,39</b>	1,91
LUI_C-75-77	35,85	37,57		<b>36,71</b>	<b>3,31</b>	1,21
LUI_C-83-85	33,11	29,75		<b>31,43</b>	<b>7,56</b>	2,37
LUI_C-89-91	25,51	25,04		<b>25,27</b>	<b>1,30</b>	0,33
LUI_C-95-97	16,70	17,74	19,36	<b>17,93</b>	<b>7,48</b>	1,34
LUI_C-97-99	14,18	12,58	11,50	<b>12,75</b>	<b>10,55</b>	1,35
LUI_E-90-92	83,45	82,07		<b>82,76</b>	<b>1,18</b>	0,98
LUI_E-100-102	55,53	43,00		<b>49,27</b>	<b>17,98</b>	8,86
LUI_E-102-104	25,10	25,78		<b>25,44</b>	<b>1,88</b>	0,48
LUI_E-108-110	19,33	17,92		<b>18,62</b>	<b>5,35</b>	1,00
LUI_E-116-118	14,45	13,00		<b>13,73</b>	<b>7,49</b>	1,03
LUI_C-126-128	20,90	19,36		<b>20,13</b>	<b>5,43</b>	1,09
LUI_C-138-140	18,89	19,08		<b>18,98</b>	<b>0,69</b>	0,13
LUI_C-142-144	19,43	16,68		<b>18,06</b>	<b>10,78</b>	1,95
LUI_C-144-146	35,70	34,28		<b>34,99</b>	<b>2,85</b>	1,00
LUI_C-148-150	44,47	43,54		<b>44,00</b>	<b>1,49</b>	0,66
LUI_C-150-152	52,39	51,02		<b>51,70</b>	<b>1,88</b>	0,97
LUI_C-152-154	21,35	26,06		<b>23,70</b>	<b>14,05</b>	3,33
LUI_C-154-156	13,99	12,95		<b>13,47</b>	<b>5,42</b>	0,73
LUI_C-156-158	15,04	17,81		<b>16,42</b>	<b>11,92</b>	1,96
LUI_C-170-172	23,64	22,01		<b>22,82</b>	<b>5,04</b>	1,15
LUI_C-174-176	15,50	15,18		<b>15,34</b>	<b>1,44</b>	0,22
LUI_E-174-176	13,09	15,50	15,18	<b>14,59</b>	<b>8,98</b>	1,31
LUI_E-182-184	11,72	12,50		<b>12,11</b>	<b>4,55</b>	0,55
LUI_E-190-192	15,83	14,16		<b>14,99</b>	<b>7,89</b>	1,18
LUI_E-192-194	14,16	17,83		<b>16,00</b>	<b>16,25</b>	2,60
LUI_E-198-200	20,16	20,27		<b>20,22</b>	<b>0,38</b>	0,08
LUI_E-202-204	29,16	25,31		<b>27,24</b>	<b>9,99</b>	2,72
LUI_E-210-212	33,45	31,99		<b>32,72</b>	<b>3,14</b>	1,03
LUI_E-218-220	9,98	9,15		<b>9,57</b>	<b>6,11</b>	0,58
LUI_E-220-222	10,97	10,93		<b>10,95</b>	<b>0,25</b>	0,03
LUI_E-224-226	11,25	10,24		<b>10,74</b>	<b>6,65</b>	0,71
LUI_C-230-232	14,96	14,85		<b>14,91</b>	<b>0,51</b>	0,08
LUI_C-238-240	15,96	15,22		<b>15,59</b>	<b>3,34</b>	0,52
LUI_C-248-250	17,20	16,04		<b>16,62</b>	<b>4,97</b>	0,83
LUI_C-258-260	18,69	18,64		<b>18,67</b>	<b>0,20</b>	0,04
LUI_C-264-266	14,32	15,23		<b>14,78</b>	<b>4,37</b>	0,65
LUI_C-272-274	14,24	14,07		<b>14,15</b>	<b>0,84</b>	0,12
LUI_E-268-270	14,67	14,56		<b>14,61</b>	<b>0,49</b>	0,07
LUI_E-272-274	18,66	17,29		<b>17,97</b>	<b>5,35</b>	0,96
LUI_E-278-280	13,19	12,85		<b>13,02</b>	<b>1,86</b>	0,24
LUI_E-282-284	16,84	16,73		<b>16,79</b>	<b>0,47</b>	0,08
LUI_E-286-288	14,10	13,84		<b>13,97</b>	<b>1,33</b>	0,19
LUI_E-294-296	19,38	18,68		<b>19,03</b>	<b>2,62</b>	0,50
LUI_E-302-304	11,87	10,39		<b>11,13</b>	<b>9,35</b>	1,04
LUI_E-306-308	25,34	23,62		<b>24,48</b>	<b>4,97</b>	1,22
LUI_E-316-318	25,45	24,08		<b>24,76</b>	<b>3,91</b>	0,97
LUI_E-318-320	38,53	36,85		<b>37,69</b>	<b>3,16</b>	1,19

## Préparation et méthodologie pour l'ICP-AES et ICP-MS

Pour effectuer la préparation des échantillons à analyser dans les ICP, on fabrique des solutions mères de chaque échantillon en ajoutant :

- 4 ml de  $\text{HNO}_3$  pour les échantillons de la tourbe.
- Les béchers remplis pour les standards certifiés.

### 4. Préparation des échantillons pour l'ICP-AES

- On prépare une solution qui contient 1 ml de solution d'échantillon et 4 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ .
- On les transvase dans des tubes Falcon, préalablement pesés.

(Tableau des pesées d'échantillons ICP-AES : Annexe)

### 5. Préparation des échantillons pour l'ICP-MS

- Adition de Spike
  - 0.4 ml de Spike à 3 ml de chaque solution mère des Standards certifiés.
  - 0.1 ml de Spike à 0.5 ml de chaque solution mère des échantillons de tourbe.

On fait l'évaporation sur la plaque chauffante

Après, les béchers en téflon sont couverts avec un plastique qui évite l'entrée de poussière.

- Adition de  $\text{HNO}_3$  2% (10ml)
- Introduction sur la plaque chauffante ( $40^\circ\text{C}$ ) pour accélérer la réaction de l'acide pendant 10-15 min.
- Transvase dans des tubes Falcon, comme pour l'ICP-AES. Pour les standards certifiés on fait le même procès mais on les dilue avant dans 40 ml d'acide  $\text{HNO}_3$  2% et après on les transvase.

### Méthodologie

A l'heure de mettre les échantillons, l'ICP MS et l'ICP-AES fonctionnent de la même manière. Pour l'analyse on prend environ 0,5 ml de chaque solution d'échantillon et on les met dans des tubes Falcon de 1,5 ml. On les place sur les plaques dans la position et l'ordre où ils sont marqués sur le logiciel de l'ordinateur.

Tout d'abord on analyse les étalons préparés à partir des dilutions de la solution mère, afin de tracer la droite de calibration.

Dans le cas de l'ICP-MS, on va aussi agir de deux façons afin de vérifier la calibration. Dû à sa grande sensibilité, il faut faire une calibration externe (droite de calibration) et interne (adition de Spike). Il faut aussi analyser dans un premier temps des éléments qui peuvent entraîner des instabilités tels que le Ce, Pr-Nd et Ba.