

Module PSTE 4231

« Stage Paléoenvironnement »

7 et 9 Mai 2012

Tourbières de Chirens et Paléoenvironnement

Fascicule de préparation



Version 2012
Laurent Charlet
et Stéphane Guédron
Charlet38@gmail.com

Sortie organisée par :

- Laurent Charlet, Lionel Rossetto et Delphine Tisserand (Géochimistes, ISTerre Grenoble)
- Jacques De Beaulieu (Palynologue, IPREM - Marseille)
- François Lavoué et Stéphane Garambois (Géophysiciens, ISTerre)

En partenariat avec le Conseil Général et l'association AVENIR (<http://avenir.38.free.fr/Marais-de-Chirens.html>)

But général : s'initier aux techniques de carottage, de palynologie et de mesures chimiques et géophysiques appliquées aux archives environnementales.

Les étudiants seront divisés en 7 groupes (3 étudiants/groupe). **Chaque groupe devra comporter au moins un étudiant ayant suivi PSTE 4221** (méthode et outils en électromagnétisme) enseigné par Michel Dietrich **et PSTE 4222** (Electrique, Gravimétrie et magnétisme) enseigné par Claire Bouligand.

Terrain (7 Mai) : Le matin (9-12h) 3 groupes feront la géophysique et 4 groupes le carottage et la géochimie, et l'après midi (13 à 16h) on inversera.

Groupe Géophysique (électrique et radar): François Lavoué

- Un atelier radar (GPR) : acquisitions à offset constant et en point milieu commun (*Common Mid Point, CMP*), avec des antennes 100 MHz, 200 MHz et 250 MHz.
- Un atelier sondage électrique multi-résolution (différents espacements entre électrodes pour sonder les différentes couches).
- Ces ateliers seront faits sur deux profils distincts, le matin et l'après-midi.

Groupe Carottage et Géochimie :

- Poste 1: Carottage (en tout 2 carottes complètes – avec les coupures décalées de 50 cm) de 6 à 9m de long, y compris 2,5 m de tourbe) : Jacques De Beaulieu
- Poste 2 : Description des faciès, photographie et réflectance sur 2 carottes : Laurent Charlet
- Poste 3 : Chimie (pH, E_H , conductivité) sur eau en contact avec les niveaux tourbe/craie/argile + coordonnées GPS : Delphine Tisserand

Au retour mettre 3 échantillons de tourbe (surface, 1m, 2m) à sécher à 100°C

Labo/mesures (9 Mai) 55min par poste et 5 min pour changer de poste de 9h00 à 12h, picnic de 12 à 13h, puis à nouveau de 13h à 16h. Nettoyage et rangement de 16h à 17h.

- Poste 1: Géophysique (François Lavoué) en Phys D (salle à préciser)
- Poste 2 : Palynologie : De Beaulieu en Phys D (salle à préciser)
- Poste 3 : Titrage de la tourbe (Laurent Charlet et Lionel Rossetto) à ISTerre salle (salles 2105, 2107)
- Poste 4 : Hg_{TP} (AMA) (Delphine Tisserand) A ISTerre salle (salle 2111)

Rendu du rapport : 20 mai

Chaque groupe rendra un fichier word (à envoyer à charlet38@gmail.com et à francois.lavoue@obs.ujf-grenoble.fr) et 1 copie papier remis à Charlet (Boîte aux lettres, Maison des géosciences) portant sur l'ensemble des données acquises. 15 pages maximum. Ces rapports seront notés et envoyés sous forme compilée au Conseil Général.

Il est fortement recommandé de commencer à travailler sur les rapports le soir même.

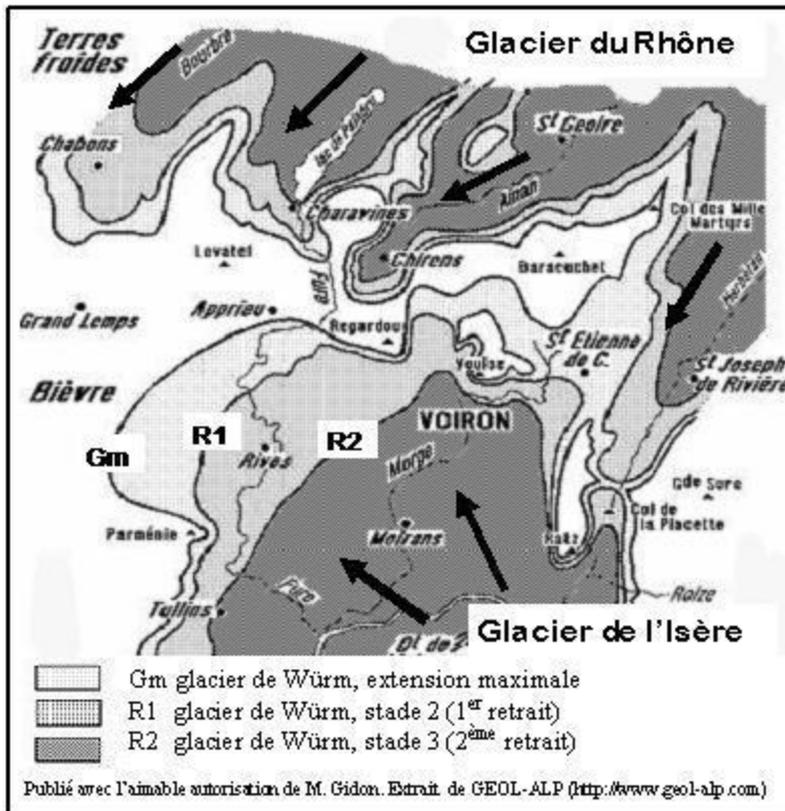
Contenu du rapport

1. Page de garde (Titre et nom des 3 auteurs)
2. Résumé et Abstract (1 page)
3. Données Géophysiques
 - a. Présentation succincte des méthodes utilisées : *leurs principes et leur intérêt dans le cadre de l'étude.*
 - b. Présentation des données : *préciser leur localisation et détailler la chaîne de traitement.*
 - c. Interprétation : *profondeur des interfaces et propriétés des différentes couches (vitesse électromagnétique/permittivité/teneur en eau, conductivité).*
4. La Carotte
 - a. Données GPS, localisation (*carottage et points le long du transect*)
 - b. Photos et description des faciès (*section par section*)
 - c. Mesures de réflectance en fonction de z
Calculs de D445 : dérivée calculée issue des paramètres de la SPECT et témoignant de la richesse en goethite, D675 : dérivée calculée issue des paramètres de la SPECT et inversement proportionnelle à la teneur en matière organique
5. Données Géochimiques.
 - a. Introduction (*répétant brièvement les démarches et techniques de prélèvement et d'analyse*)
 - b. Mesures Eh et pH, conductivité sur 3 échantillons, *reportées sur diagramme Eh - pH donné en annexes*
 - c. Mesures Hg_{TP} et Teneur en matière organique *d'après vos calculs de pertes au feu (en % massique). Convertissez les unités obtenues en sortie de l'AMA en mg/kg de sol (sec et humide) ; masse volumique moyenne de la tourbe (2.65 kg/m³). Ajoutez la barre d'erreur sur chaque données (à partir des données de la résidual standard déviation : rsd en %).*
 - d. Titration de la tourbe
6. Synthèse et discussion
 - *Relier l'interprétation géophysique en termes de profondeur des interfaces et de propriétés des couches à vos connaissances du site pour proposer une interprétation géologique des différentes couches (tourbe/craie/argile/bedrock).*
 - *Mécanismes d'archivage des retombées atmosphériques en mercure (Ce que le titrage vous enseigne).*
 - *Flux de mercure retombé en 9000 ans et stock de Hg de la tourbe (en grammes ; concentration moyennée sur chaque couche ramenée à une surface élémentaire de 1m² et à la profondeur de tout le profil*
 - *Mécanismes de diagenèse précoce (dans cette tourbière et dans le sédiment sous-jacent et comment cette diagenèse pourrait affecter l'archive)*
 - *Discutez les limites des méthodes (sources d'erreurs ou de bruit, limites intrinsèques ou liées aux conditions de laboratoire...) et perspectives envisageables (détermination réelle des phases porteuses approchée aujourd'hui, analyses d'autres composantes, autres techniques d'analyses complémentaires, focalisation sur un paramètre...).*

Situation et formation de la tourbière de Chirens

C'est au cours de la dernière glaciation que commence le contexte de mise en place de la tourbière. Pendant la glaciation du Würm, la langue glaciaire du Rhône rejoint celle de l'Isère près de Saint Marcellin et creuse une dernière fois la vallée de l'Ain à Chirens, déposant une moraine très importante.

En se retirant il laisse alors place à un lac pro glaciaire qui peu à peu s'est comblé de sédiments d'abord calcaires, de type craie, puis de dépôts de matière organique, la tourbe. Elle envahit alors tout le lac jusqu'à aujourd'hui où l'on observe la phase terminale du comblement de ce dernier.



Localisation approximative des moraines frontales (noir), du site de 2007 (jaune) et Proposition (1) de coupes géophysiques et (2) de nouveaux sites de carottages 2012

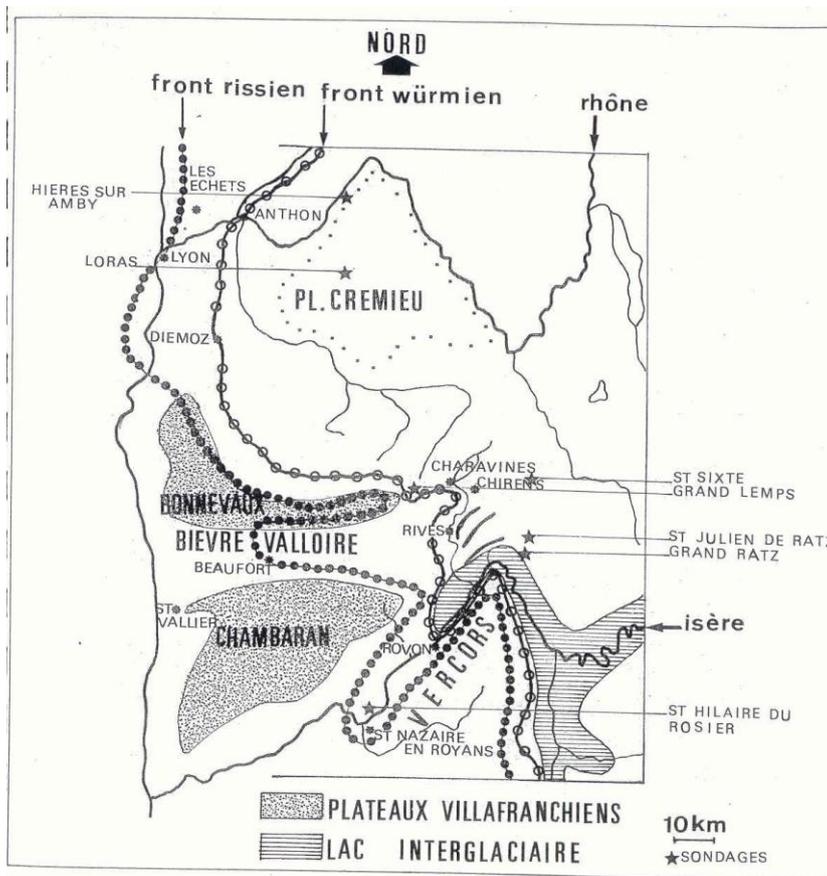
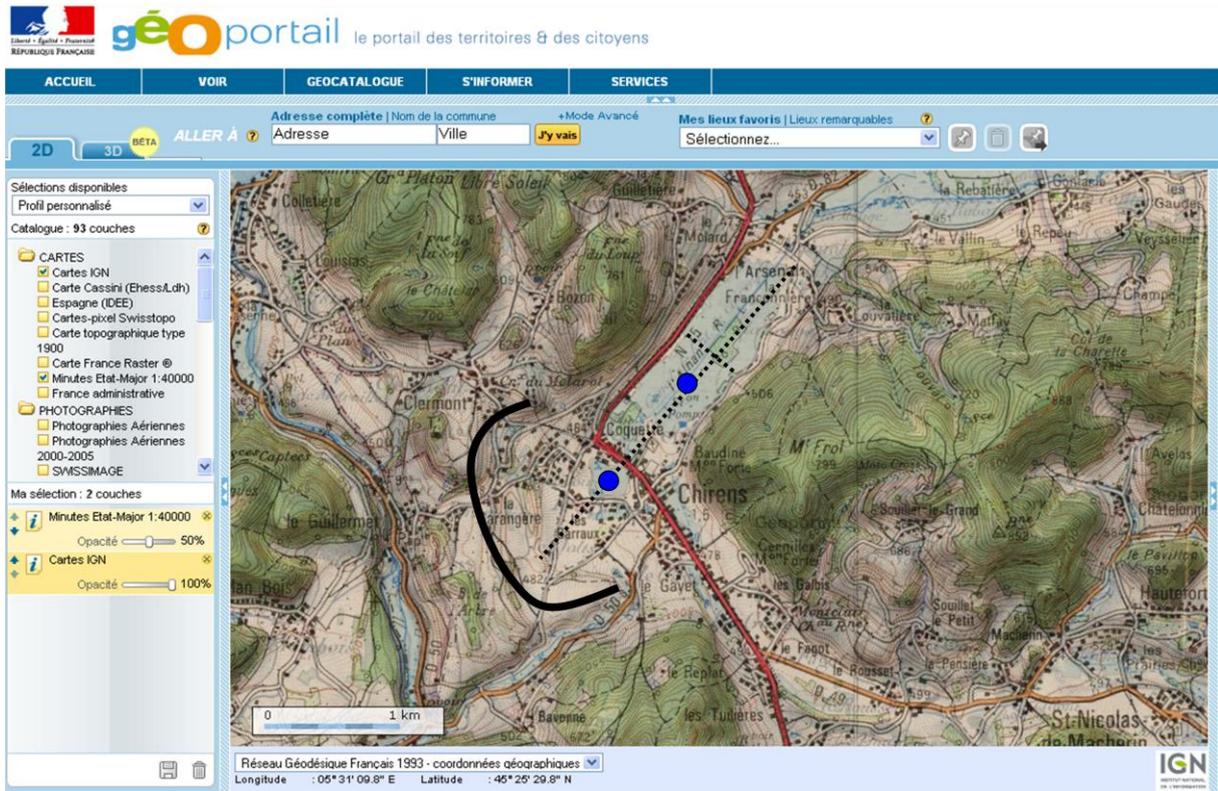


Fig. 4 - Empreinte des glaciers en Bas-Dauphiné : schéma paléogéographique des extensions glaciaires en Bas Dauphiné. D'après G. MONJUVENT, in "Géologie de la France", Doin Editeur, J. DEBELMAS 1974.

Geophysique

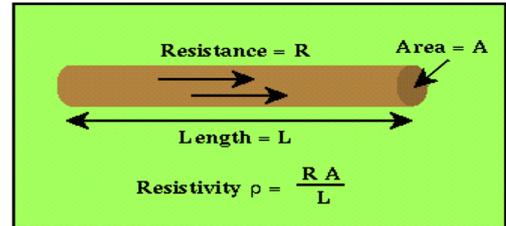
Prospection Electrique

La prospection électrique vise à estimer la **résistivité électrique** r [$\Omega \cdot m$] du sous-sol (ou son inverse, la **conductivité électrique** s [S/m]).

Rappel de la **loi d'Ohm** : $U = R.I$,

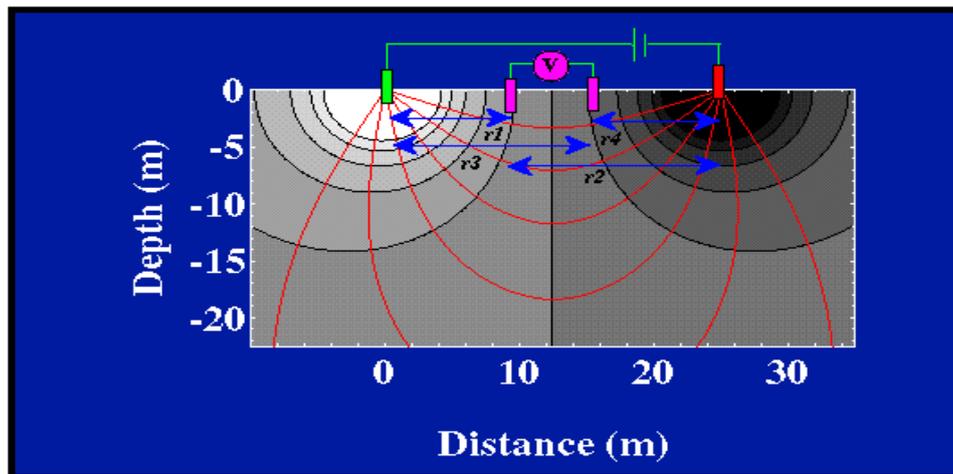
où U est la tension [V], I l'intensité du courant [A] et R la **résistance**, qui dépend de la **géométrie** du matériau et de sa **résistivité** r .

Exemple pour un cylindre :



Sur le terrain, on mesure une **résistivité apparente**, qui résulte de la contribution de tout le volume de sol traversé par le courant électrique I généré entre 2 **électrodes d'injection** (A, B). Une tension est mesurée aux bornes de 2 **électrodes de mesure** (M, N) et on en déduit la résistivité apparente :

où K est un facteur géométrique :
$$K = \frac{2\pi}{\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_3} + \frac{1}{r_4}}$$

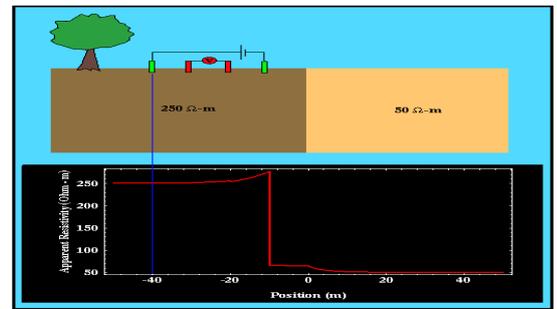


La **profondeur d'investigation** et la **résolution** (horizontale et verticale) dépendent de la disposition des 4 électrodes (on parle de *quadripôle*) :

Dispositifs		Prof. d'investigation	
		Roy (1971)	Barker (1989)
Wenner		0.11L	0.17L
Schlumberger		0.125L	0.19L
Dipôle-Dipôle		0.195L	0.25L
Pôle-Pôle		0.35L	

Il existe 3 modes de prospection électrique :

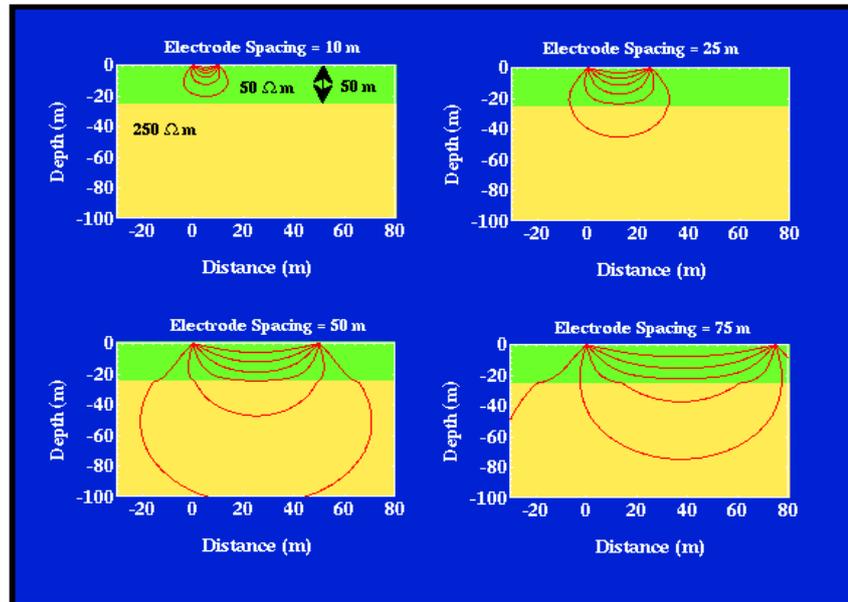
1) Profiling : Mesure d'une résistivité apparente le long d'un profil avec un écart constant entre les électrodes.



2) Sondage :

...

C'est cette méthode qui sera employée à Chirens.



3) Tomographie : Avec des dispositifs multi-électrodes, on peut choisir des configurations de quadripôles de manière à faire varier à la fois la position et l'espacement des électrodes (profilin+sondage). On obtient des **pseudo-sections** de résistivités apparentes qu'il est possible d'**inverser** pour obtenir des **profils 2D de résistivités**.

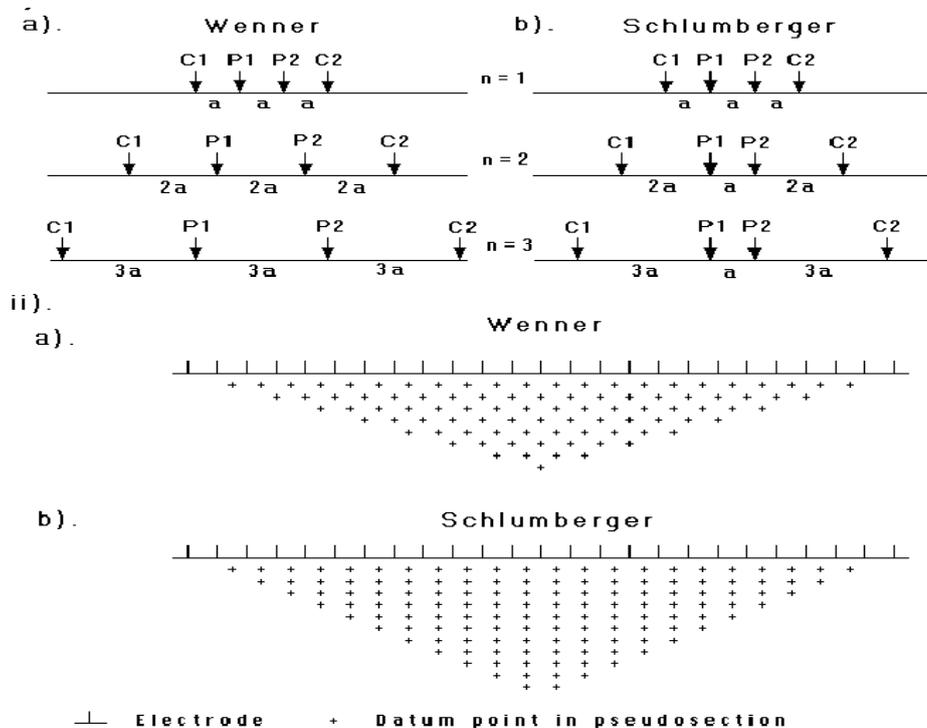
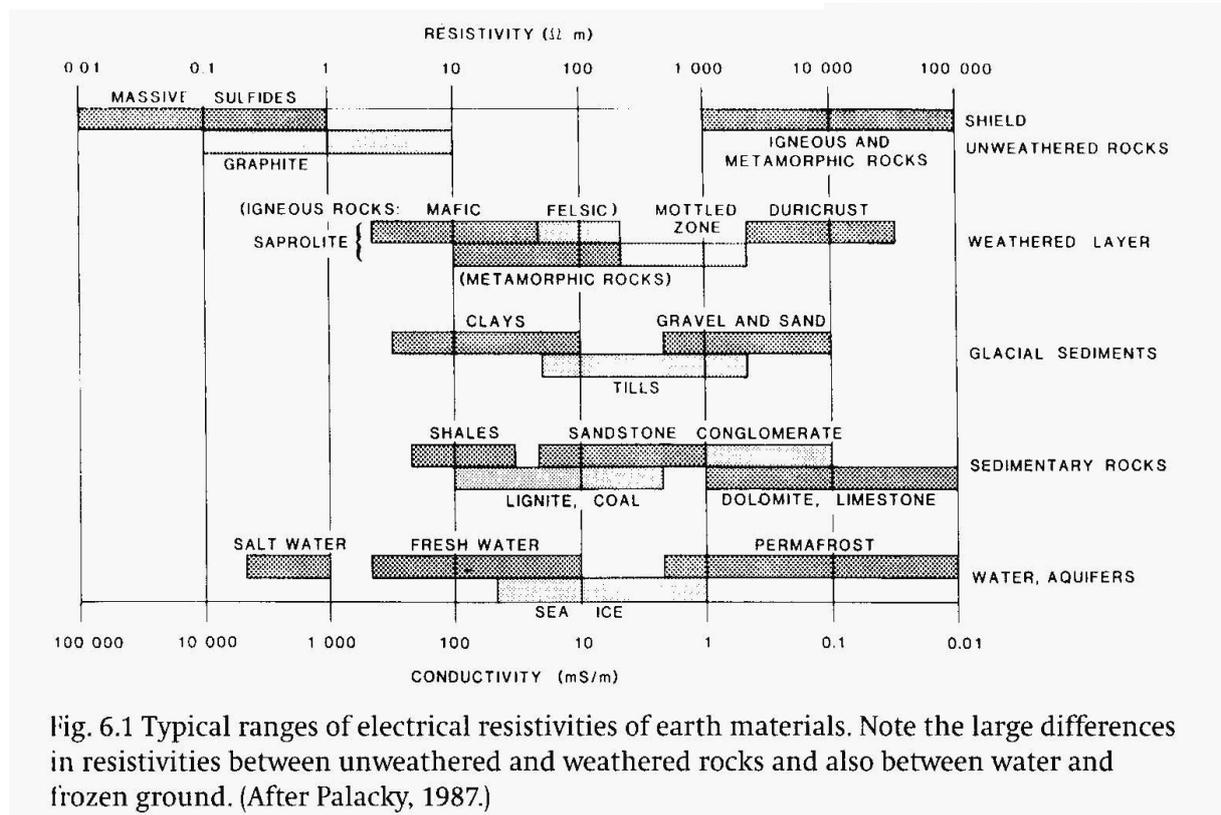


Figure 10. A comparison of the (i) electrode arrangement and (ii) pseudosection data pattern for the Wenner and Wenner-Schlumberger arrays.

Quelques valeurs de résistivités électriques

Material	Resistivity ($\Omega \cdot m$)	Conductivity (Siemen/m)
Igneous and Metamorphic Rocks		
Granite	$5 \times 10^3 - 10^6$	$10^{-6} - 2 \times 10^{-4}$
Basalt	$10^3 - 10^6$	$10^{-6} - 10^{-3}$
Slate	$6 \times 10^2 - 4 \times 10^7$	$2.5 \times 10^{-8} - 1.7 \times 10^{-3}$
Marble	$10^2 - 2.5 \times 10^8$	$4 \times 10^{-9} - 10^{-2}$
Quartzite	$10^2 - 2 \times 10^8$	$5 \times 10^{-9} - 10^{-2}$
Sedimentary Rocks		
Sandstone	$8 - 4 \times 10^3$	$2.5 \times 10^{-4} - 0.125$
Shale	$20 - 2 \times 10^3$	$5 \times 10^{-4} - 0.05$
Limestone	$50 - 4 \times 10^2$	$2.5 \times 10^{-3} - 0.02$
Soils and waters		
Clay	1 - 100	0.01 - 1
Alluvium	10 - 800	$1.25 \times 10^{-3} - 0.1$
Groundwater (fresh)	10 - 100	0.01 - 0.1
Sea water	0.2	5
Chemicals		
Iron	9.074×10^{-8}	1.102×10^7
0.01 M Potassium chloride	0.708	1.413
0.01 M Sodium chloride	0.843	1.185
0.01 M acetic acid	6.13	0.163
Xylene	6.998×10^{16}	1.429×10^{-17}

Material	Resistivity (Ohm-meter)
Air	∞
Pyrite	3×10^{-1}
Galena	2×10^{-3}
Quartz	$4 \times 10^{10} - 2 \times 10^{14}$
Calcite	$1 \times 10^{12} - 1 \times 10^{13}$
Rock Salt	$30 - 1 \times 10^{13}$
Mica	$9 \times 10^{12} - 1 \times 10^{14}$
Granite	$100 - 1 \times 10^6$
Gabbro	$1 \times 10^3 - 1 \times 10^6$
Basalt	$10 - 1 \times 10^7$
Limestones	$50 - 1 \times 10^7$
Sandstones	$1 - 1 \times 10^8$
Shales	$20 - 2 \times 10^3$
Dolomite	$100 - 10,000$
Sand	$1 - 1,000$
Clay	$1 - 100$
Ground Water	$0.5 - 300$
Sea Water	0.2



L'un des objectifs des sondages électriques est l'identification de zones saturées en fluide car la porosité f et la saturation en fluide j tendent à dominer les mesures de résistivité électrique, comme le montre la loi d'Archie :

$$a \approx 1$$

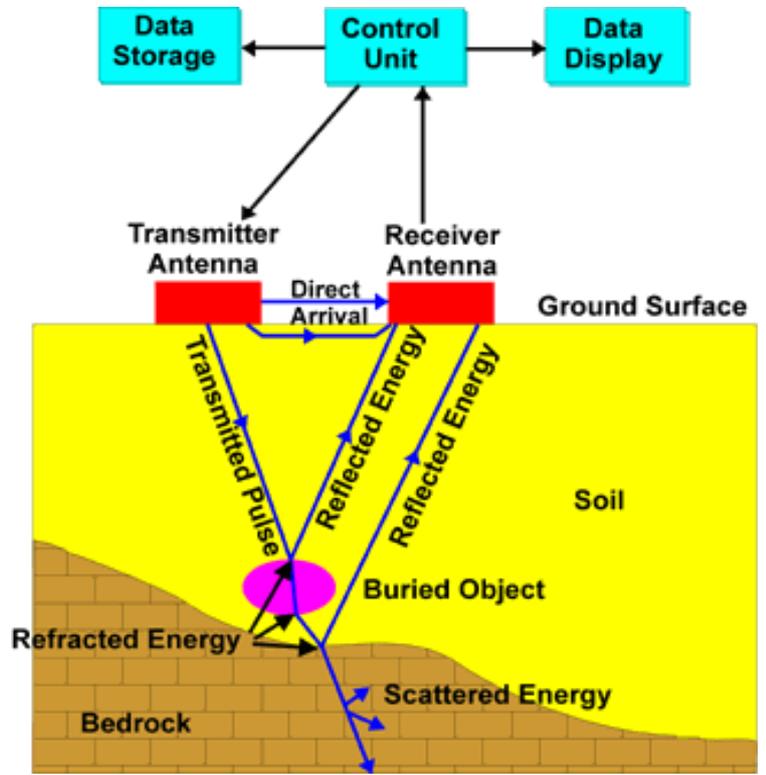
, où r_f est la résistivité du fluide et .

$$1.5 \leq m \leq 2.5$$

Prospection radar (GPR)

La prospection géologique radar (*Ground-Penetrating Radar, GPR*) utilise une antenne qui émet une impulsion **électromagnétique** haute fréquence (**50 MHz à 1GHz**) et une antenne réceptrice qui enregistre le champ d'onde émis par l'émetteur après sa propagation dans le milieu.

Le signal enregistré est sensible aux variations de permittivité diélectrique ϵ [] et de la conductivité électrique du milieu. La vitesse de propagation de l'onde électromagnétique est donnée par



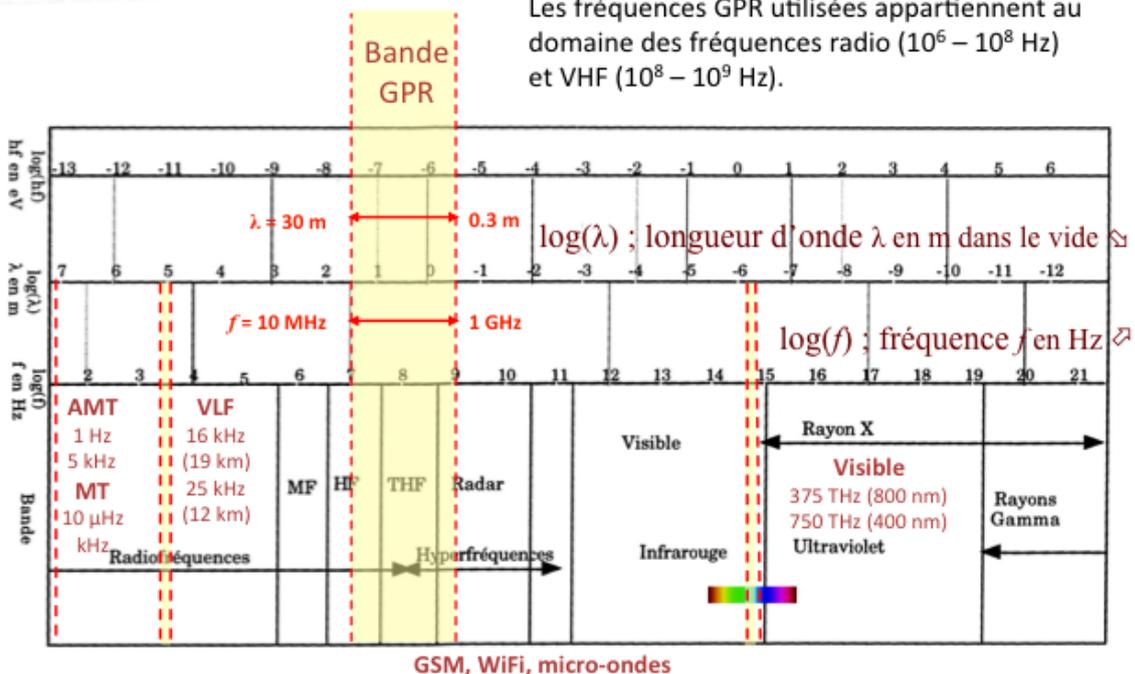
La « profondeur de peau » d'une onde EM est de l'ordre de



La résolution spatiale est de l'ordre de



Les fréquences GPR utilisées appartiennent au domaine des fréquences radio ($10^6 - 10^8$ Hz) et VHF ($10^8 - 10^9$ Hz).



Lors de l'exploitation des données, il conviendra de

- repérer les hyperboles de réflexion sur les CMP,
- de pointer les temps d'arrivées t de ces arrivées en fonction du déport x .
- de reporter les valeurs (t, x) dans un tableur et d'en déduire la vitesse des ondes (V_{RMS} puis vitesses d'intervalle des couches),
- de comparer les temps d'arrivée des réflexions sur les CMP avec les réflexions observées sur les profils à déport constant, de manière à identifier les interfaces et à attribuer des vitesses aux différentes couches. On en déduira la profondeur des interfaces.
- En utilisant la relation de Topp, on pourra convertir les vitesses obtenues en teneur en eau. Ces valeurs de teneurs en eau pourront éventuellement être comparées avec les valeurs obtenues à partir des conductivités grâce à la loi d'Archie.

Quelques ordres de grandeur radar

Antenne (MHz)	Dans les sols (m)	Dans les roches (m)
50	20	30
100	12	20
200	8	15
500	3.5	5
1000	1.5	3

Tableau 1, Profondeurs moyennes de pénétration de l'onde radar.

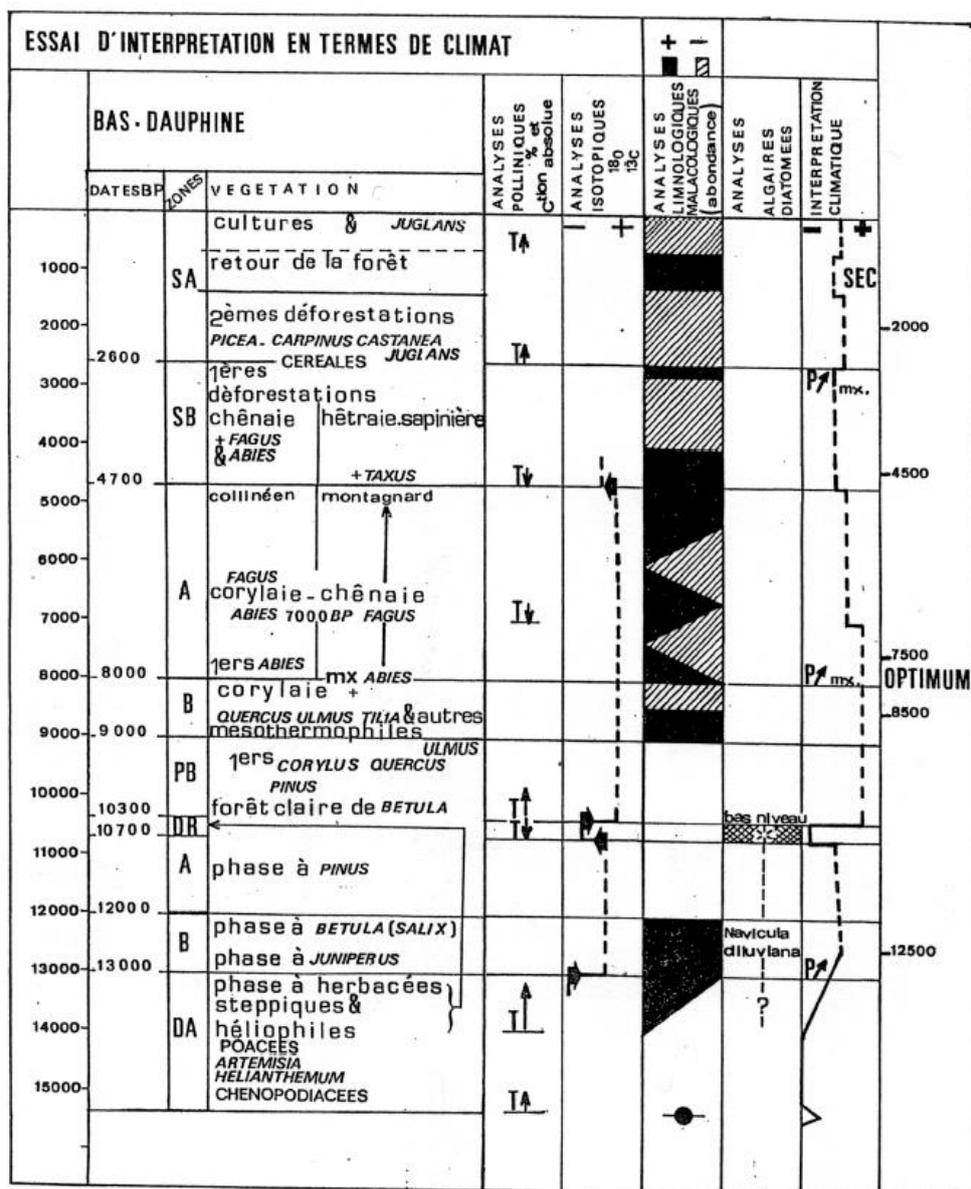
Milieu	V_a [km/s]	V_e [m/ns]	κ à 100 MHz [sans dimension]	σ à 100 MHz [mS/m]	ρ [g/cm ³]
air	0,3	0,3	1	0	0
eau douce	1,5	0,033	81	0,5	1
eau de mer	1,5	0,033	81	30000	1
glace	3,4-3,8	0,16	3-4	0,01	0,9
sables secs	0,4-1,2	0,15	3-5	0,01	1,6
sables humides	1,5-4,0	0,06	20-30	0,1-1,0	2,0
calcaire	3,5-6,0	0,12	4-8	0,5-2	2,5
argile	1,1-2,5	0,06	5-40	2-1000	2,2
granite	4,5-6,0	0,13	4-6	0,01-1	2,6
sel	4,5-5,5	0,13	5-6	0,01-1	2,2

Tableau 2, Propriétés électromagnétiques de quelques matériaux naturels (κ désigne ici la permittivité relative $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$, où $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m est la permittivité du vide).

Palynologie. Division biologique et stratigraphique

	Âges en années (B.P.)	Divisions stratigraphiques
HOLOCÈNE	2700	Subatlantique
	4700	Subboréal
	8000	Afflantique
	9000	Boréal
	10300	Préboréal
PLEISTOCÈNE SUPÉRIEUR	10700	Dryas III (=Dryas récent)
	11700	Allerod
	12200	Dryas II
	13200	Bolling
	15000	Dryas I (=Dryas ancien)

Les reconstitutions polyniques dans les tourbières alentour



Les polluants métalliques dans les tourbes et sols

Les polluants métalliques sont liés aux particules d'une tourbière par deux principaux mécanismes ; d'une part par leur **association au sein même des constituants** (exemple : intégration au système cristallin lors de la genèse du minéral ou à une molécule organique produite par un organisme vivant, de type shaigne) et d'autre part par fixation du cation métallique par un processus de **sorption** sur les surfaces des constituants du sol.

Phénomènes de sorption dans les sols : l'interface solide- solution, terminologie :

L'**adsorption** désigne la fixation d'un composé à la surface d'un minéral, d'un composé organique, d'une membrane cellulaire. Les supports (substrats) peuvent être stationnaires (grains roches) ou non (colloïdes). L'adsorption peut être définie comme l'accumulation d'une substance ou matériel à une interface entre surface solide et solution.

L'adsorption n'inclue pas la précipitation de surface, ou les processus de polymérisation (formation de d'espèces multi-nucléaires inorganiques tels que les dimers et trimers). Adsorption, précipitation de surface et polymérisation sont les trois processus de sorption, un terme général qui est utilisé quand le mécanisme de rétention de surface est inconnu.

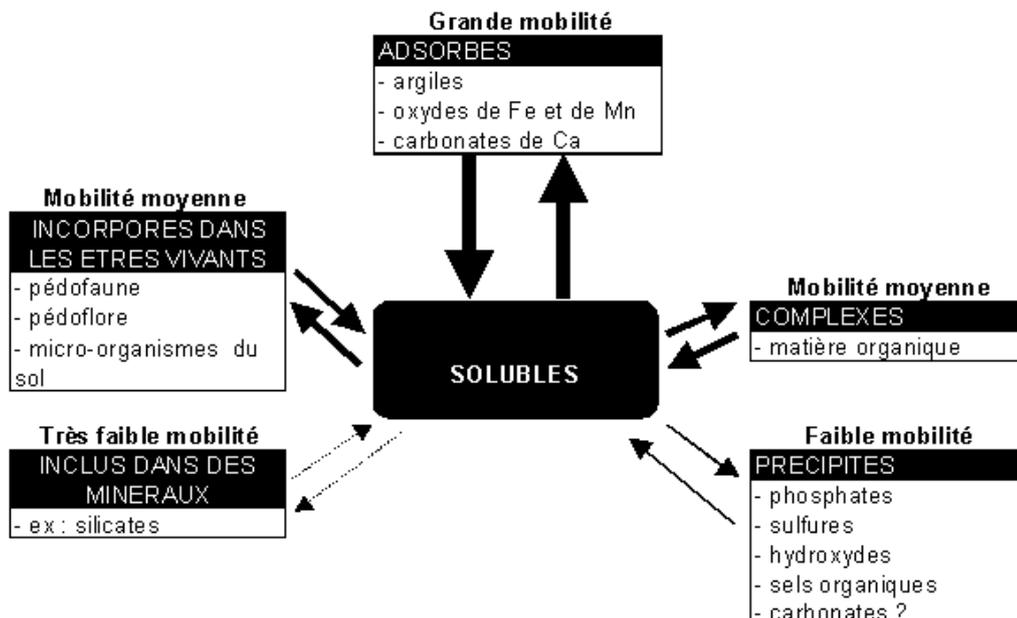
Les principaux groupements fonctionnels de surface inorganiques dans les sols sont :

- Les surfaces siloxanes associées avec des plans d'atomes d'oxygènes liés aux couches tétraédriques des phyllosilicates.
- Les groupes hydroxyles qui sont associés à la matière organique et/ou tourbe (voir plus bas) et aux bordures des minéraux inorganiques tels que la calcite, kaolinite, les matériaux amorphes, les oxydes métalliques et les hydroxydes. Ces sites d'acide de Lewis nommés S, sont présents sur les oxydes métalliques tels que les bordures de gibbsite ou goethite, mais aussi sur les bordures des minéraux argileux tel que la kaolinite. Il y a des coordinations individualisées de groupements OH sur les bordures des minéraux argileux. Sur les plans octaédriques les groupements OH sont coordonnés individuellement à Al^{3+} (groupes aluminols $AlOH$) et aux bordures tétraédriques ils sont coordonnés individuellement à Si^{4+} (groupes silanols $SiOH$).

Les ions vont donc être adsorbé préférentiellement sur les surfaces minérales présentant des groupes fonctionnels pour lesquels ils ont une forte affinité. Ils vont ainsi développer trois type de densité de charge de surface : δ_d , δ_{HS} et δ_{Si} (Charlet and Schlegel, 1999)

Mécanismes bio-physico-chimiques impliqués dans la mobilité des éléments en trace :

Principaux paramètres impliqués dans les mécanismes de mobilisation / immobilisation des éléments traces ; condition acido-basiques, conditions d'oxydoréduction, présence de ligands organiques et inorganiques, présence et activité des microorganismes, interactions et réactivité aux interfaces.



Titration de la tourbe avec/sans Zn

Préparation des solutions mères

Préalablement à toute mesure, les solutions suivantes devront être préparées.

Solution d'acide « A-10 »

Composition :

$$[\text{H}^+] = 10 \text{ mM}$$

$$[\text{Cl}^-] = 100 \text{ mM}$$

$$[\text{Na}^+] = 90 \text{ mM}$$

Préparation :

Dans une fiole jaugée de 1 L, diluer un Titrisol d'HCl 0,01 M dans ~0,5 litre d'eau bidistillée. Attention, la réaction est potentiellement exothermique !

Ajouter 90 mmol de NaCl (calculer la masse que cela fait).

Compléter à 1 L en utilisant de l'eau bidistillée.

Solution de base « B-20 »

Composition :

$$[\text{OH}^-] = 20 \text{ mM}$$

$$[\text{Cl}^-] = 100 \text{ mM}$$

$$[\text{Na}^+] = 120 \text{ mM}$$

Préparation :

Dans une fiole jaugée de 500 mL, diluer un titrisol de NaOH 10 mM dans ~250 mL d'eau. Attention au dégagement de chaleur. Ajouter 50mmol de NaCl. Compléter à 500 mL.

Solution de NaCl « NaCl-100 »

Composition :

$$[\text{Cl}^-] = 100 \text{ mM}$$

$$[\text{Na}^+] = 100 \text{ mM}$$

Préparation : Dissoudre 100 mmol NaCl dans une fiole jaugée de 1 L.

Solution de zinc « Zn-5 »

Composition :

$$[\text{Zn}^{+2}] = 5 \text{ mM}$$

$$[\text{Cl}^-] \text{ (ou } [\text{NO}_3^-]) = 100 \text{ mM}$$

$$[\text{Na}^+] = 90 \text{ mM}$$

Préparation : de manière analogue aux autres solutions. Faire 50 mL de solution Zn-5. Détaillez bien dans votre rapport les étapes que vous avez suivi lors de la préparation de cette solution.

Titrages de la tourbe

Le but de cette manipulation est de déterminer les sites de fixation des métaux sur de la tourbe. Pour cela, nous allons étudier comment la tourbe réagit lorsqu'elle est mise en présence de protons ou de Zn (supposé analogue de Hg, mais plus facile à manipuler en laboratoire), et en particulier la quantité de protons qu'elle relâche lorsque l'on augmente les quantités de protons ou de Zn.

Vous avez dû voir en cours la relation suivante :

$$[H_s] = [H^+] - [H_0] - \frac{K_w}{[H^+]} + [HO^-]_{burette}$$

Où H_s correspond à la quantité de protons mis en solution par la tourbe, $[H^+]$ est lu au pHmètre (*via* conversion des mV mesurés) qui vous a été calibré (ne surtout PAS lire directement le pH, moins précis que la lecture en mV), H_0 est la concentration en acide initialement ajoutés, K_w est la constante d'autodissociation de l'eau, et OH^- la quantité de base ajoutée lors du titrage.

Cette relation vous dit simplement, si vous la réarrangez, que la concentration totale en protons de la solution ($[H^+]$) est égale à la concentration de protons relâchés depuis la tourbe ($[H_s]$) plus la concentration en acide initialement ajouté ($[H_0]$), plus les protons provenant de l'autodissociation de l'eau, moins la concentration de base ajoutée à la burette.

Titrage acide-base de la tourbe :

Dans un réacteur de taille adéquate, ajouter 10 g/L de tourbe à 25 mL de NaCl-100 + 25 mL de A-10. Couvrir avec du parafilm. Mettre en agitation. Titrer avec du B-20 préalablement introduit dans la burette.

Pourquoi devez-vous couvrir le réacteur et titrer rapidement ?

* lire la valeur E (mV) à 0 ml de base ajoutée.

* Passer de pH 3 à pH 10 en titrant pas par pas la solution: ajouter la quantité de base nécessaire pour faire évoluer les valeur E (mV) de 20 mV en 20 mV environ.

* Calculer $[H_s]$ et exprimer sa concentration en mol par gramme de tourbe, puis tracer la courbe en fonction du pH sur EXCEL.

Décrivez la courbe que vous observez. De combien de sites avez-vous besoin pour la modéliser ?

En comparant votre courbe avec celle de vos collègues qui ont eu à disposition des échantillons collectés à un autre point de la carotte (plus haut = plus jeune, plus bas = plus vieux), que pouvez-vous en conclure sur l'évolution du nombre et de la nature des sites réactifs lorsque la tourbe se dégrade ?

Ajustement des courbes par un modèle '3 sites':

On essaiera de modéliser la courbe expérimentale en utilisant 3 réactions de déprotonation et les définitions des concentrations totales des sites associés (que vous devrez déterminer par simulation de la courbe expérimentale) :

- (1) site acide: $\equiv\text{COOH} \leftrightarrow \equiv\text{COO}^- + \text{H}^+$; $\text{Log}K_{\text{CH}} \sim -4$;
- (2) site neutre: $\equiv\text{POH} \leftrightarrow \equiv\text{PO}^- + \text{H}^+$; $\text{Log}K_{\text{PH}} \sim -7$;
- (3) site basique: $\equiv\text{ROH} \leftrightarrow \equiv\text{RO}^- + \text{H}^+$; $\text{Log}K_{\text{RH}} \sim -9$;

Dans un tableau EXCEL, calculez pour une série de données pH 2, 2.5, 3, 3.5, ... 10 les concentrations des espèces $[\equiv\text{COO}^-]$, $[\equiv\text{PO}^-]$, $[\equiv\text{RO}^-]$, et la somme S de ces trois espèces. Pour commencer, on considérera une concentration de 1 mmol/gramme de tourbe pour chacun des sites

* Que représente la somme S de ces 3 espèces ?

* Caler la courbe S f(pH) sur la courbe HS f(pH) expérimentale obtenue. Ajustez les paramètres T et K de quoi obtenir un 'bon fit' des données expérimentales.

Titration acide-base de la tourbe en présence de zinc

Dans un réacteur de taille identique à celui du titrage précédent, ajouter 10 g/L de tourbe à de 15 ml de A-10 et 15 ml de Zn-5. Titrer la solution, calculer [HS] et la placer dans la même figure que celle sans zinc en fonction du pH.

Comparez les deux courbes. Quelles différences observez-vous ?

En gardant en tête que la courbe que vous mesurez représente le déficit en protons de la surface de la tourbe en fonction du pH et en se souvenant des pKa des trois principaux sites de la tourbe mentionnés plus haut dans ce TP, que pouvez-vous en conclure sur la nature des sites d'absorption du Zn ? Vous est-il possible de quantifier la quantité de Zn absorbé sur la tourbe ?

En supposant que Zn^{2+} et Hg^{2+} ont un comportement comparable à la surface de la tourbe et compte tenu de l'évolution du nombre et de la nature des sites réactifs de la tourbe lorsqu'elle se décompose, que pouvez-vous dire sur la stabilité de la fixation du Hg à la surface de la tourbe ? Est-ce que la stabilité va être altérée avec le temps ?

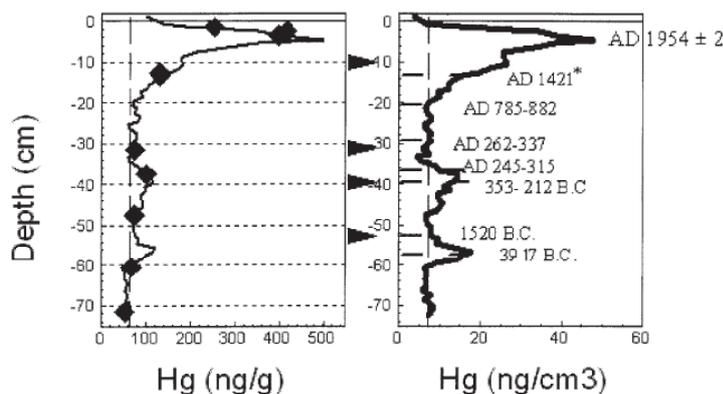
Propriétés chimiques du mercure et comportement dans une tourbière:

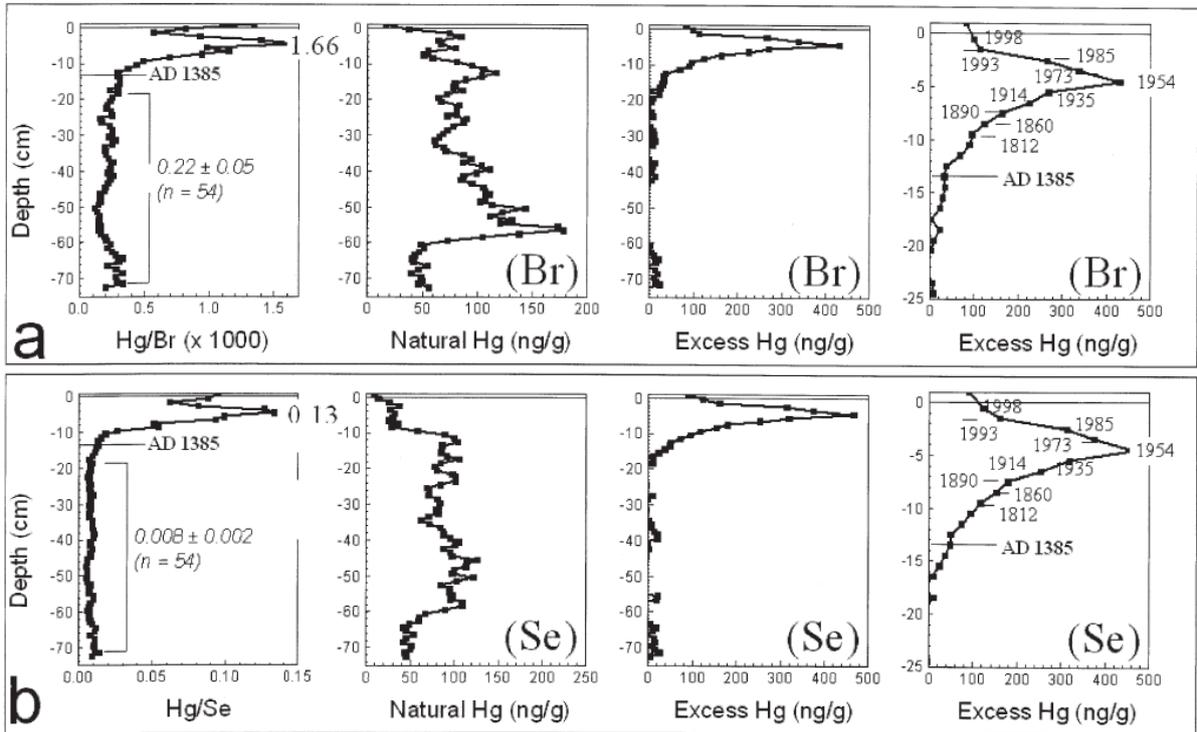
Le mercure est connu depuis la haute antiquité. Comme le cadmium, le zinc et le plomb, le mercure est un élément naturel et un «métal lourd» et peut être toxique pour les organismes vivants. La masse atomique de cet élément est de **200,59** grammes par mole et sa densité est 13,5 fois plus élevée que celle de l'eau. Le point de fusion du mercure est de $-38,9^{\circ}C$, son point d'ébullition est de $357,3^{\circ}C$ et le mercure est le seul métal qui demeure **sous forme liquide à la température** ambiante. Les gouttelettes de mercure liquide sont brillantes et blanc argenté et ont une tension superficielle élevée, ce qui leur donne une apparence arrondie lorsqu'elles reposent sur une surface aplatie. Le liquide est très mobile et les gouttelettes se rassemblent facilement en raison de la faible viscosité du mercure. En outre, ce métal se combine avec d'autres métaux comme l'étain, le cuivre, l'or et l'argent pour former des alliages de mercure connus sous le nom d'amalgames. Le mercure a une pression de vapeur relativement élevée et est **le plus volatil de tous les métaux**, se vaporisant jusqu'à devenir un gaz incolore et inodore. Le métal est un conducteur d'électricité acceptable, mais un faible conducteur de chaleur.

Le mercure se présente dans deux états de charge positive ou cationique, Hg^{2+} (mercurique) et Hg^{1+} (mercureux). Le cation mercurique est plus stable et se combine généralement aux molécules inorganiques comme le soufre (dans le cinabre minéral), le chlore (chlorure de mercure), l'oxygène et les ions hydroxydes. Le Hg^{2+} se trouve aussi dans les substances organiques (à base de carbone) comme le diméthylmercure (Me_2Hg), lequel est beaucoup plus toxique que les formes inorganiques du mercure et s'accumule dans les tissus d'organismes vivants. Dès son dépôt, l'espèce Hg^{2+} est assujettie à un large ensemble de réactions chimiques et biologiques. Les conditions du sol (e.g., pH, température et teneur en matière organique du sol) sont typiquement favorables à la formation de composés inorganiques Hg^{2+} comme $HgCl_2$, $Hg(OH)_2$ et des composés inorganiques de Hg^{2+} complexés avec des anions organiques (Schuster, 1991). De plus les composés inorganiques de Hg^{2+} sont assez solubles (et donc théoriquement mobiles), ils forment des complexes avec la matière organique du sol (principalement avec les acides fulviques et humiques) et les colloïdes minéraux (Schuster, 1991).

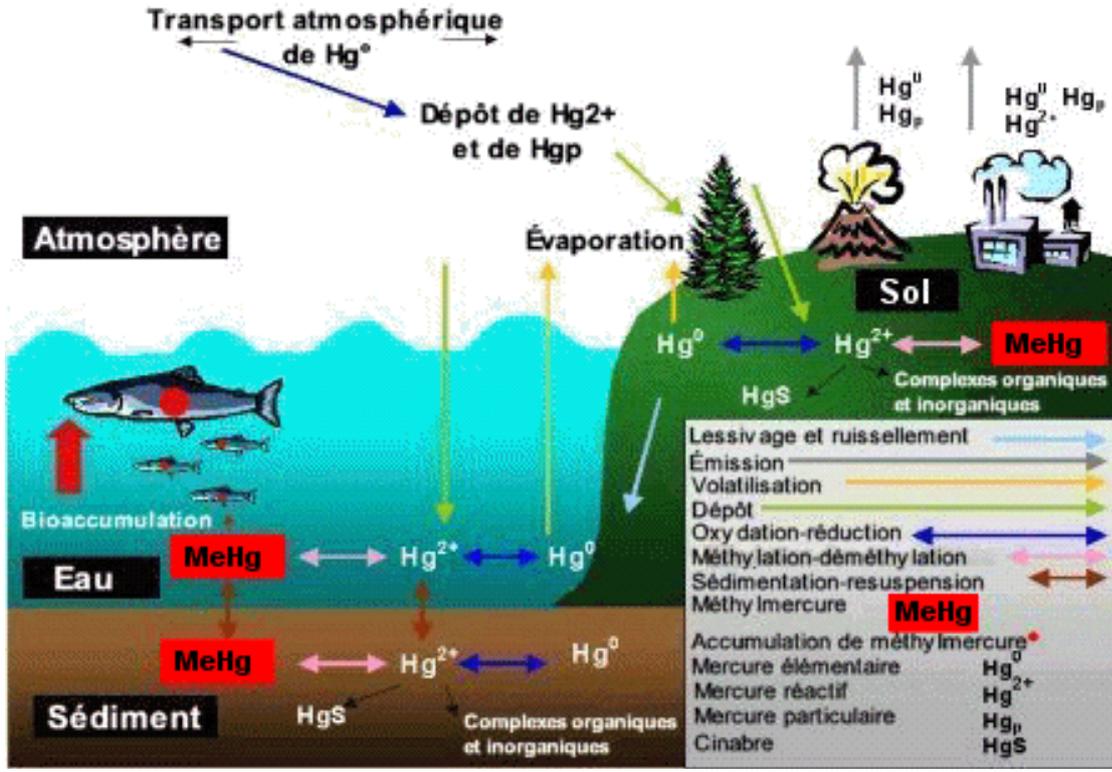
Précédentes études du mercure en tourbière

cas des îles Feroe (Shotyk et al., GCA 2005)





Cycle biogéochimique conceptuel du mercure



Protocole : Détermination du fond géochimique du mercure et des apports anthropiques.

Nous allons chercher à doser le fond géochimique en mercure des échantillons de sols et sédiments étudiés, et d'en déterminer les sources probables par une approche d'interprétation et d'observations. Pour ce faire, nous procéderons à l'analyse du mercure (Hg) à l'échelle du profil. Sur les prélèvements effectués, chaque groupe procèdera à l'analyse complète de quelques un de ces échantillons.

1. Observations sur le terrain :

Lors du prélèvement des échantillons de tourbe et sédiment, nous nous attacherons à décrire les différents faciès sédimentaires et à les caractériser avec des outils d'observation simples. Ses observations, une fois reliées aux données bibliographiques et aux observations microscopiques, permettront l'identification des principales phases poreuses.

2. Démarche d'analyse au laboratoire :

Pour obtenir la concentration en Hg de notre sol, il va falloir se ramener à une unité caractéristique de la tourbe ($\mu\text{g/g}$ de tourbe sèche ou humide). Pour ce faire, il faudra dans un premier temps déterminer les masses sèches et humides de tourbe ; ce qui revient à mesurer la teneur en eau de l'échantillon.

3. Mode opératoire :

Au retour au laboratoire, lundi soir, chaque groupe prélève une aliquote de 10 grammes de chaque échantillon.

Homogénéiser l'aliquote, la placer dans un récipient numéroté et peser le poids humide de l'aliquote.

Placer les échantillons dans le lyophilisateur pour la nuit (ou à l'étuve à 50°C pour ne pas volatiliser ou thermolyser le Hg).

Analyse du mercure total (THg) à l'AMA (atomic mercury analyser) (Tisserand) :

✓ Dosage du Hg sur les solides (AMA-254®)

Environ 50 à 100 mg d'échantillon lyophilisé sont pesés exactement ($\pm 0,05$ mg) dans une cuvette en nickel spécialement conçue à cet effet. La masse nominale en mg est fournie au logiciel qui pilote l'appareil et effectue les calculs. La cuvette a été préalablement chauffée à 600°C pour nettoyage. Après calcination, on procède à la volatilisation du mercure présent dans un échantillon solide. Le mercure élémentaire formé est entraîné sous forme de vapeur par un courant d'oxygène et amalgamé sur un piège de sable doré. Après chauffage du piège pour dissocier l'amalgame or-mercure formé, la vapeur de mercure est envoyée dans la cellule d'un spectrophotomètre d'absorption atomique où elle est quantifiée. Cette technique présente l'avantage d'une grande rapidité, de bonnes sensibilités et reproductibilités et un blanc extrêmement bas puisque aucun réactif chimique n'est utilisé pour la minéralisation.

Passez au moins trois blancs et déterminez le bruit de fond. Calculez la limite de détection de l'appareil.

Passez l'échantillon certifié MESS-3 pour contrôler la justesse de la calibration interne de l'appareil :

pesez une nacelle vide, notez la masse puis tarez.

Ajoutez 50 à 100 mg de l'échantillon certifié. Notez la masse.

Placer l'échantillon dans l'appareil et effectuez la mesure.

Laissez refroidir l'échantillon et pesez à nouveau la nacelle.

Calculez la perte au feu.

Passer un blanc tout les trois échantillons et assurez vous que la valeur est cohérente avec les valeurs initialement mesurées.

Analyser vos échantillons de tourbe en duplicat

Traitement des données :

Faites un profile vertical de concentrations de T_{Hg} en fonction de la profondeur et un second en fonction des dates correspondantes aux profondeurs (Cf tableau âge échantillon) ; décrivez les deux profils et interprétez les variations de concentrations dans le temps en fonction des activités anthropiques (croissance de l'industrialisation, du parc automobile, ...).

N° Echantillon core 2011	Profondeur (cm)	Age BP (an 0 = JC)
1	3	1853
2	7	1654
3	11	1456
4	13	1356
15	15	1257
5	17	1158
16	19	1059
6	21	960
17	23	861
18	25	762
19	27	663
7	29	564
20	33	367
8	38	122
21	43	-123
9	48	-366
22	53	-609
10	58	-850
23	63	-1089
11	68	-1327
24	73	-1564
12	78	-1798
26	83	-2031
13	88	-2261
28	93	-2490
14	98	-2716

Calculez un taux moyen de sédimentation à partir du modèle d'âge et des densités de sédiments
Calculez les flux de mercure atmosphérique en vous référant aux densités sèches de tourbe (g de Hg /m²/an)

Calculez les facteurs d'enrichissement (%) du mercure en vous référant à l'échantillon profond de la carotte (normalisation)

Discutez et interprétez

Références bibliographiques

Charlet, L., Schlegel, M.L., 1999. La capacité d'échange des sols. Structures et charges à l'interface eau/particules. C.R. Acad. Agric. Fr., 2: 7-24.

Duchaufour, P., 2001. Introduction à la science du sol. sol, végétation, environnement. Dunod, Paris.

ADEME, 2005. <http://www.ademe.fr/partenaires/Boues/Pages/f42.htm>

Schuster, E., 1991. The behavior of mercury in the soil with special emphasis on complexation and adsorption processes- a review of the literature. Water, Air and soil pollution, 56: 667-680.

Stein, E.D., Cohen, Y., Winer, A.M., 1996. Environmental distribution and transformation of mercury compounds. Critical reviews in environmental science and technology, 26(1): 1-43.

Annexes

Conversion des Unités :

Concentration mesurée : ppm

Concentration en grammes / kg = 1/1 000 = 1000 ppm

Limite de détection :

$DL = 3 * \text{l'écart type des blancs} = ((x_1-m)^2 + (x_2-m)^2 + (x_3-m)^2 + (x_4-m)^2 \dots) / n$
Avec m = moyenne des blancs et n nombre total de blancs analysés.

Diagramme Eh – pH :

