

Université de Liège.  
Faculté des Sciences.  
Département de Géologie.  
U.R. Argiles, Géochimie et Environnement sédimentaires (AGES)

## Étude des apports en éléments traces métalliques dans la tourbière du Misten (Hautes-Fagnes): Niveau de contamination et variabilité spatiale.



Vue générale de la tourbière du Misten

Mémoire présenté par **Mohammed Allan**

En vu de l'obtention du grade de Master en sciences géologiques à finalité approfondie

**Promotrice : Dr. Nathalie Fagel**

Année académique 2009-2010

## REMERCIEMENTS

---

L'effort, l'attention et l'encouragement de Dr. Nathalie Fagel m'ont permis de mener à bien ce travail. Je lui exprime mon profond respect et ma vive gratitude pour son soutien.

Je désire remercier tout particulièrement Gaël Le Roux et François De Vleeschouwer, pour leurs précieux conseils et pour leur aide depuis le début jusqu'à la lecture et la mise en page du texte.

Merci également à Nadine Mattielli et Virginie Renson pour le soin apporté aux échantillons lors des analyses isotopiques et pour les explications relatives au fonctionnement du MC-ICP-MS.

Je tiens à remercier Maurice Streeel qui nous a fourni les données palynologiques.

Merci à Jeroen E. Sonke (LMTG, Toulouse) de m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour son aide analytique et technique en spectrométrie AMD80.

Je tiens à remercier mes parents, leurs encouragements m'ont beaucoup aidé à dépasser ma solitude ici à Liège.

Mes vifs remerciements à mon épouse et mon petit garçon qui tiennent une grande place dans mon cœur.

Je remercie aussi mes meilleurs amis (Moustafa Salouci et Wissal Wanoussa).

Je remercie la Commission de l'Énergie Atomique Syrienne (C.E.A.S) de m'avoir accordé une bourse, sans laquelle ce mémoire n'aurait pas vu le jour.

Enfin, je remercie tous mes amis sans oublier personne.

## RÉSUMÉ

---

Le but de notre travail était d'étudier l'histoire de la pollution des métaux traces dans la région de Misten (Belgique) au niveau local et au niveau régional, et de placer la pollution industrielle dans cette région dans une perspective historique plus large.

Six carottes de tourbe ont été collectées en 2008 dans la tourbière Misten (plateau des Hautes-Fagnes, E-Belgique) et étudiées pour leurs éléments en trace métallique et leurs signatures isotopiques du plomb. Les analyses ont été accompagnés par des modèles âge couplés  $^{210}\text{Pb}$ - $^{14}\text{C}$  afin d'estimer les taux d'accumulation en mercure et en plomb et de les comparer à d'autres enregistrements européens.

Dans la carotte W06, un faible et stable taux d'accumulation de Hg ( $1$  à  $3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$ ) caractérise la partie inférieure de la carotte de  $99,4$  à  $18,8\text{cm}$ , soit (de  $503\text{AD}$  à  $1823\text{AD}$ ). Par contre, les taux d'accumulation de mercure élevés sont mesurés à partir de  $18,8 \text{ cm}$  ( $1790$ - $1855\text{AD}$ ) jusqu'en surface, avec un maximum de plus de  $115 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$  à  $18,8 \text{ cm}$  ( $1923$ - $1938\text{AD}$ ). Le résultat montre que le taux d'accumulation du Hg dans ce dépôt de tourbe est similaire aux autres résultats obtenus dans d'autres tourbières européennes.

Dans la carotte 01W, le facteur d'enrichissement du plomb couplé à la baisse continue des rapports isotopiques  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  de ( $494$ - $732\text{AD}$ ) jusqu'à ( $1969$ - $1977\text{AD}$ ) indique l'importance croissante du Pb libéré par les activités anthropiques. Les plus fortes concentrations de plomb ( $600$ - $660 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) ont été trouvées près de la surface de la tourbière à des profondeurs de  $22\text{cm}$  ( $1850$ - $1864\text{AD}$ ) à  $19 \text{ cm}$  ( $1949$ - $1957\text{AD}$ ). Le facteur d'enrichissement en Pb augmente à partir du début la Révolution Industrielle ( $29\text{cm}$  ;  $1619$ - $1877\text{AD}$ ) jusqu'à une diminution à la fin des années 1970 en raison de la suppression progressive de l'essence au plomb.

Cette étude confirme l'intérêt d'étudier la signature géochimie des tourbières comme traceurs de l'histoire des contaminations en polluants métalliques de l'environnement.

## *ABSTRACT*

---

The purpose of our work was to study the pollution history of trace metals in the region of Misten (Belgium) at a local and a regional level, and to place modern industrial pollution in this region in a wider historical perspective.

Six peat cores were collected in 2008 in the Misten bog (Hautes-Fagnes plateau, E-Belgium) and studied for their trace metal and lead isotopic signatures. Analyses were accompanied by coupled  $^{210}\text{Pb}$ - $^{14}\text{C}$  age models in order to estimate the mercury and lead accumulation rates in each core and compare them to other European records.

In the peat core W06, low and stable accumulation rate of Hg ( $1\text{-}3\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$ ) characterizes the lower part from 99.4 to 18.8 cm, (from 503AD 1823AD). In contrast, the rates of accumulation of mercury increased from 18.8 cm (1790-1855AD) to the surface, with a maximum of more than  $115\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$  to 18.8 cm (1923-1938AD). The Hg accumulation rates in studied Misten cores are in the range of variation measured in European bog records.

In peat core 01W, the lead enrichment factor (Pb E.F.) coupled with the continuous drop in  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , and  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  isotopic ratios since 494-732AD until 1969-1977AD indicates the growing importance of the non-radiogenic Pb released from anthropogenic activities. The highest concentrations of Pb ( $600\text{-}660\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) have been found near the surface of the bog in an interval dated between 1850-1864AD and 1949-1957AD. The Pb E.F. also significantly increases during the Industrial Revolution, and then it decreased due to the phasing out of leaded gasoline.

Measurements of Pb in peat core 01W and Hg in 06W will be compared with 2 other cores and previously published results collected in 2007 at another location in the same peatland. Differences in concentrations and chronology will be discussed in terms of sources.

This study confirms the interest to consider the geochemical signature of peatlands as tracers of the history of environmental contamination with metallic pollutants.

# TABLE DES MATIÈRES

<b>REMERCIEMENTS</b> .....	<b>2</b>
<b>RÉSUMÉ</b> .....	<b>3</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>4</b>
<b>TABLE DES MATIÈRES</b> .....	<b>5</b>
<b>1. INTRODUCTION</b> .....	<b>7</b>
<b>1.1. LES TOURBIÈRES: DÉFINITION, CLASSIFICATION ET APPLICATIONS PALÉOENVIRONNEMENTALES</b> .....	<b>7</b>
<b>1.2. INTÉRÊT GÉOCHIMIE DU PLOMB DANS LES TOURBIÈRES</b> .....	<b>10</b>
<b>1.3. INTÉRÊT GÉOCHIMIE DU MERCURE DANS LES TOURBIÈRES</b> .....	<b>14</b>
<b>1.4. OBJECTIF DU TRAVAIL</b> .....	<b>17</b>
<b>2. CADRE DE L'ETUDE : LES HAUTES-FAGNES</b> .....	<b>18</b>
<b>2.1. GÉOLOGIE RÉGIONALE</b> .....	<b>18</b>
<b>2.2. CLIMAT</b> .....	<b>19</b>
<b>2.3. DESCRIPTION DE LA TOURBIÈRE DU MISTEN</b> .....	<b>20</b>
<b>3. MATERIEL ET METHODES</b> .....	<b>22</b>
<b>3.1. PRÉLÈVEMENT</b> .....	<b>22</b>
<b>3.2. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS</b> .....	<b>22</b>
<b>3.3. DATATION</b> .....	<b>24</b>
3.3.1. <i>Datations au Carbone 14</i> .....	<b>24</b>
3.3.2. <i>Datation au plomb 210</i> .....	<b>25</b>
<b>3.4. GÉOCHIMIE ISOTOPIQUE DU PLOMB</b> .....	<b>26</b>
3.4.1. <i>Dissolution des échantillons</i> .....	<b>26</b>
3.4.2. <i>Séparation chromatographique</i> .....	<b>26</b>
3.4.3. <i>Analyse au MC-ICP-MS</i> .....	<b>27</b>
3.4.4. <i>Conditions analytiques</i> .....	<b>29</b>
<b>3.5. GÉOCHIMIE ÉLÉMENTAIRE ET ANALYSE PAR ICP-MS</b> .....	<b>31</b>
<b>3.6. ANALYSE MERCURE PAR DMA80</b> .....	<b>33</b>
<b>3.7. POLLENS</b> .....	<b>35</b>
<b>4. RÉSULTATS ET INTERPRETATION</b> .....	<b>36</b>
<b>4.1. DATATION- TAUX DE SÉDIMENTATION</b> .....	<b>36</b>
<b>4.2. DENSITÉ – TENEUR EN EAU</b> .....	<b>40</b>
<b>4.3. RÉSULTANT D'ANALYSE ICP-MS</b> .....	<b>42</b>
4.3.1. <i>Les éléments majeurs</i> .....	<b>42</b>
4.3.2. <i>Les éléments traces</i> .....	<b>43</b>
<b>4.4. CALCULE DU FACTEUR D'ENRICHISSEMENT</b> .....	<b>46</b>

<b>4.5. DISTINGUER ENTRE PLOMB NATURELLE ET ANTHROPIQUE</b> .....	48
<b>4.6. LES ISOTOPES DU PLOMB</b> .....	50
4.6.1. <i>Profils Des rapports isotopiques DU Plomb</i> .....	51
4.6.2. <i>Diagrammes isotopiques binaires</i> .....	53
<b>4.7. RÉSULTAT DES ANALYSES DU MERCURE</b> .....	57
<b>5. INTERPRÉTATION DE L'EVOLUTION HISTORIQUE DES CONTAMINATIONS ENVIRONNEMENTALES</b> .....	<b>60</b>
<i>Période Romaine (de 300BC-471BC à 156-436AD)</i> .....	60
<i>Post-Période Romaine et Moyen Age. (de 156-436AD à 1337AD-1519AD)</i> .....	61
<i>Renaissance (de 1450AD à 1700AD)</i> .....	61
<i>Revolution Industrielle (1835-1970AD)</i> .....	62
<i>Période Moderne (de 1970 à présent)</i> .....	63
<b>6. CONCLUSION</b> .....	<b>66</b>
<b>7. BIBLIOGRAPHIE</b> .....	<b>67</b>
<b>LEGENDE DES FIGURES ET TABLES</b> .....	<b>72</b>
<b>ANNEXES</b> .....	<b>74</b>

## 1. INTRODUCTION

---

### 1.1. Les tourbières: définition, classification et applications paléoenvironnementales

---

La tourbière est une accumulation de résidus organiques mal dégradés provenant de la décomposition de débris végétaux dans des conditions très humides et anaérobiques. Les tourbières acides sont des milieux possédant un pH variant entre 3,8 et 5,6 (*Manneville et al. 2006*), et renfermant de pourcentages assez faibles de cendres (~4%). Ses principales caractéristiques sont : une capacité élevée de rétention de l'eau, une faible densité, une faible conductibilité thermique. Le taux d'accumulation moyen de la tourbe est de l'ordre quelques millimètres par an à sa surface, et son épaisseur varie entre quelques décimètres et une dizaine de mètres car la vitesse d'accumulation est très variable d'un site à l'autre au cours le temps.

Différents critères sont utilisés pour classer les tourbières (chimie de l'eau, type d'alimentation hydrique, le gradient climatique, acidité...). La classification moderne des tourbières (Fig.1), la plus utilisée est celle qui repose sur leur origine et leur fonctionnement hydrologique (*Manneville et al. 2006*). Trois types de tourbières peuvent être distingués :

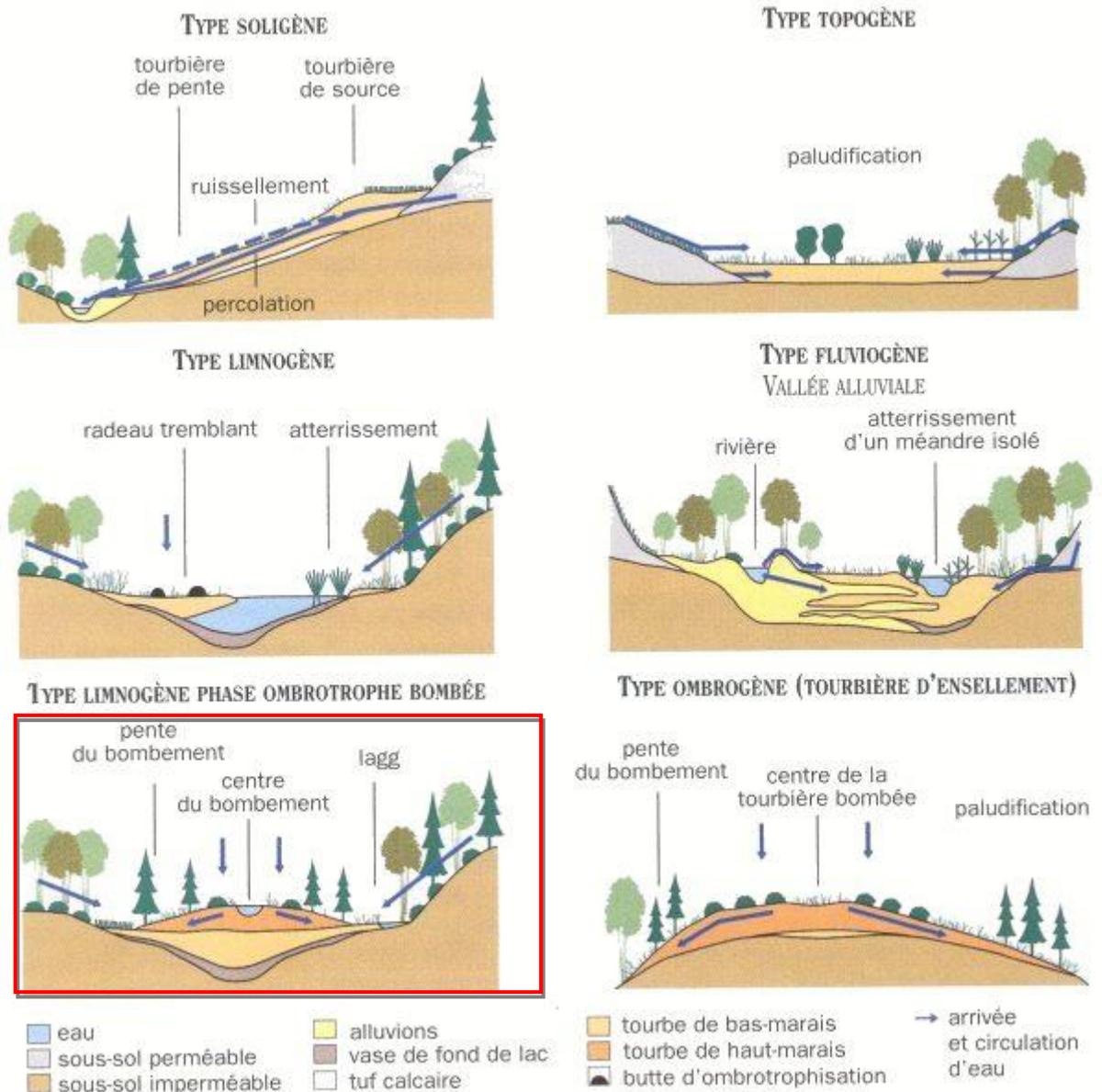
1. les tourbières minérotrophes (Peat Fen) ou bas-marais : dont l'alimentation est d'origine terrestre. Ce type de tourbières est alimenté principalement par l'eau provenance des bassins versant environnants. Elles enregistrent donc principalement des apports de matière minérale issus de l'altération des roches environnantes. Ces tourbières peuvent évoluer au cours du temps et atteindre le stade ombrotrophe ;
2. les tourbières ombrotrophes (Peat bog) ou hauts-marais : qui ne sont alimentées que par des apports d'origine atmosphérique. Ces tourbières sont presque uniquement sous l'influence des eaux météoriques (pluie et neige). Ces types des tourbières représentent souvent un stade ultime de l'évolution d'une tourbière minérotrophe.
3. les tourbières de transition (appelés aussi tourbières mixtes) : dont l'alimentation est à la fois d'origine atmosphérique et terrestre.

En raison de sa vaste gamme de propriétés physiques et chimiques, la tourbe trouve de nombreuses applications. À l'état naturel, elle peut être utilisée en horticulture et en agriculture, pour conserver l'humidité des sols sableux et enrichir en matière organique et en engrais les sols épuisés. Elle a été utilisée dans des produits chimiques, la coke métallurgique et le charbon actif. Ses propriétés absorbantes et sa grande capacité d'échange ionique permettent de reconstruire les archives écologiques d'une région.

Les tourbières possèdent un grand potentiel à enregistrer les apports atmosphériques via les plantes. Ces apports atmosphériques peuvent être étudiés grâce aux caractéristiques géochimiques des milieux tels que la teneur en éléments majeurs. En couplant l'étude des isotopes à la géochimie élémentaire, il est possible de distinguer les apports d'origine naturelle (érosion des roches) sensibles aux fluctuations climatiques, des apports anthropiques (pollution due au développement industriel ; Shotyk, 1998).

Les tourbières constituent une partie essentielle de la biosphère de la Terre, environ 3% de la superficie totale. Ainsi, elles jouent un rôle important dans les cycles géochimiques des éléments majeurs et traces à l'échelle mondiale (Weiss, 2002).

La géochimie des isotopes du plomb est également utilisée dans les tourbières car elle permet de retracer l'histoire de la pollution atmosphérique et d'en envisager les sources (Shotyk *et al.*, 1998).



Les flèches indiquent les mouvements latéraux ou verticaux de l'eau.

Figure 1: Schémas du fonctionnement hydrologique des principaux types de tourbières (Steiner, 1992).

## 1.2. Intérêt géochimie du Plomb dans les tourbières

---

Le plomb est un des métaux les plus étudiés afin de distinguer différentes sources de pollution en utilisant les rapports isotopiques du plomb comme traceur. Le plomb se compose de quatre isotopes  $^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  et  $^{208}\text{Pb}$ . Les isotopes  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  et  $^{206}\text{Pb}$  sont produits par la désintégration radioactive de l'uranium et du thorium, soit respectivement  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{235}\text{U}$  et  $^{238}\text{U}$  (Fig.2). Il faut noter aussi l'existence d'isotopes plus lourds ( $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{211}\text{Pb}$ ,  $^{212}\text{Pb}$ ,  $^{214}\text{Pb}$ ) qui représentent des produits intermédiaires de la chaîne de désintégration (Fig.2). Le  $^{204}\text{Pb}$  n'est pas radiogénique, c'est-à-dire qu'il n'est pas issu de la désintégration d'un parent radioactif. L'abondance en  $^{204}\text{Pb}$  dans les minéraux n'a donc pas évolué depuis la formation de la Terre. Les rapports isotopiques du plomb sont des traceurs de l'origine des matériaux, la signature isotopique reflète l'âge et le mode de mise en place des roches. La signature isotopique du plomb est utilisée dans les sédiments, les glaces, les plantes, afin d'identifier et de quantifier l'origine endogène du plomb de celle qui est issue des pollutions anthropiques. Les abondances relatives des isotopes du plomb sont généralement exprimées en rapports isotopiques  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  et  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , c'est-à-dire en fonction de l'isotope non radiogénique dont l'abondance ne varie pas. La composition isotopique du plomb d'un matériau varie donc en fonction de la composition isotopique initiale en plomb, du rapport U/Pb (rapport dit père/fils) et de l'âge du matériau. De ce fait, les compositions isotopiques en plomb diffèrent d'un matériau à l'autre. Ainsi, le plomb anthropique présente le signal isotopique de son minerai d'origine, lequel diffère très généralement du plomb endogène local (Semlali et al., 2001).

Différentes études isotopiques dans les dépôts de tourbe sont souvent axées sur le traçage des sources de pollution de Pb au cours des 200 dernières années (depuis la Révolution industrielle ; *Novak et al. 2003*). Cependant, certains profils de tourbe plus profonds sont utilisés pour reconstituer les dépôts de plomb à une plus large mesure, par exemple, une période de plus de 5000 ans sur les îles Féroé (*Sho-tyk et al., 2005*), plus de 4000 ans en Angleterre (*Le Roux et al., 2004*). Ces études sur les changements isotopiques du Pb peuvent être utiles dans la détermination des périodes du dépôt de Pb anthropiques (L'Empire Romain, Moyen Age, et la Révolution Industrielle). Les facteurs anthropiques ont inclus les changements d'utilisation des terres (agriculture), l'extraction des métaux, les fonderies, la combustion de combustibles fossiles et d'autres industriels.

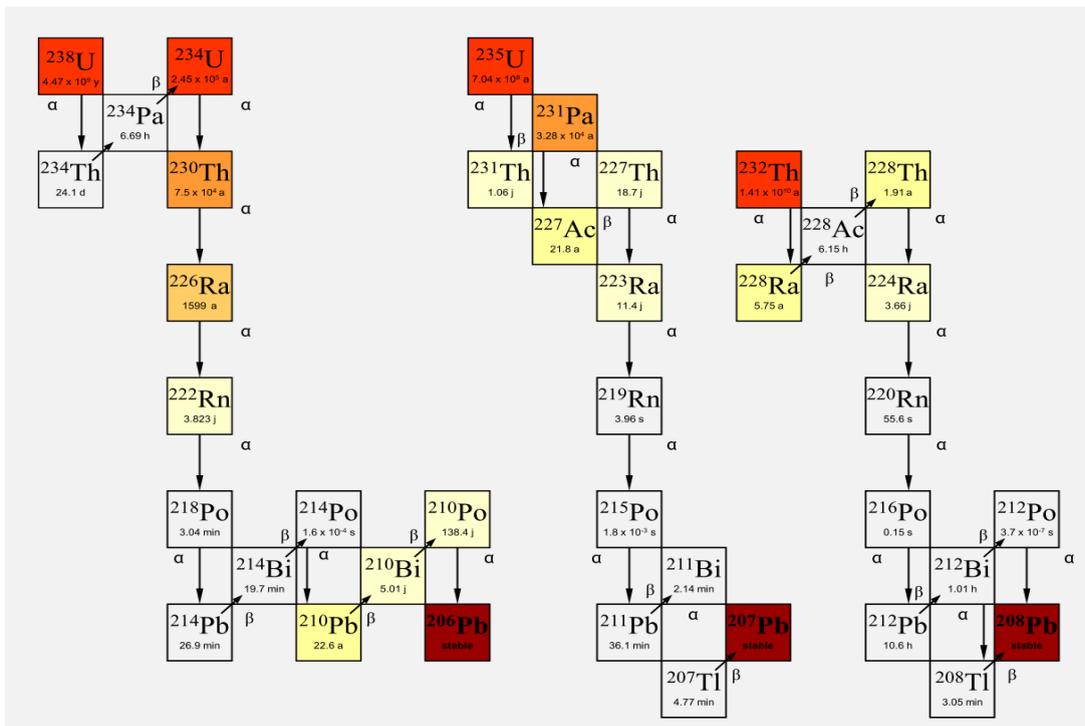


Figure 2: chaînes de désintégration radioactive de  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{235}\text{U}$  et  $^{238}\text{U}$  (Le Roux, 2009). L'échelle des couleurs correspond à la longueur de la demi-vie.

Le Production mondiale de plomb remonte à plus de 5000 ans (*Settle et Patterson, 1980*) où il était associé à l'activité métallurgique (Fig. 3). Au début de l'âge du Bronze (3000BP), les hommes ont utilisé la technique de purification du minerai de plomb-zinc-argent par coupellation. Cette technique consistant à oxyder le minerai en fusion pour en séparer les différents métaux émet une grande quantité de plomb vers l'atmosphère. La période romaine est également marquée par un pic de contamination au plomb enregistré notamment dans des tourbières européens (ex. *Shotyk et al., 1998*). Ensuit la contamination connaît un net recul jusqu'au Moyen Age (vers 1200 – 1400 AD) où l'exploitation des mines de plomb est relancée par la reprise de l'économie en Europe.

A partir de la 1<sup>ère</sup> Révolution Industrielle, à la fin du 18<sup>ème</sup> siècle, la contamination de l'environnement par le plomb connaît une accélération marquée pour atteindre un pic concentration important au début du 20<sup>ème</sup> siècle en indiquant à la source majeure de plomb qui serait alors la combustion de charbons particulièrement riches en plomb (*Shotyk, 1998*). L'utilisation d'essence plombée à partir des années 1920 a causé un augmentation de la pollution qui a atteint son maximum au cours des années 1970 avant d'être limitée, d'abord par les crises pétrolières, puis par la généralisation de l'essence sans plomb dans les pays industrialisés après l'année 1970 (*Shotyk, 2010*).

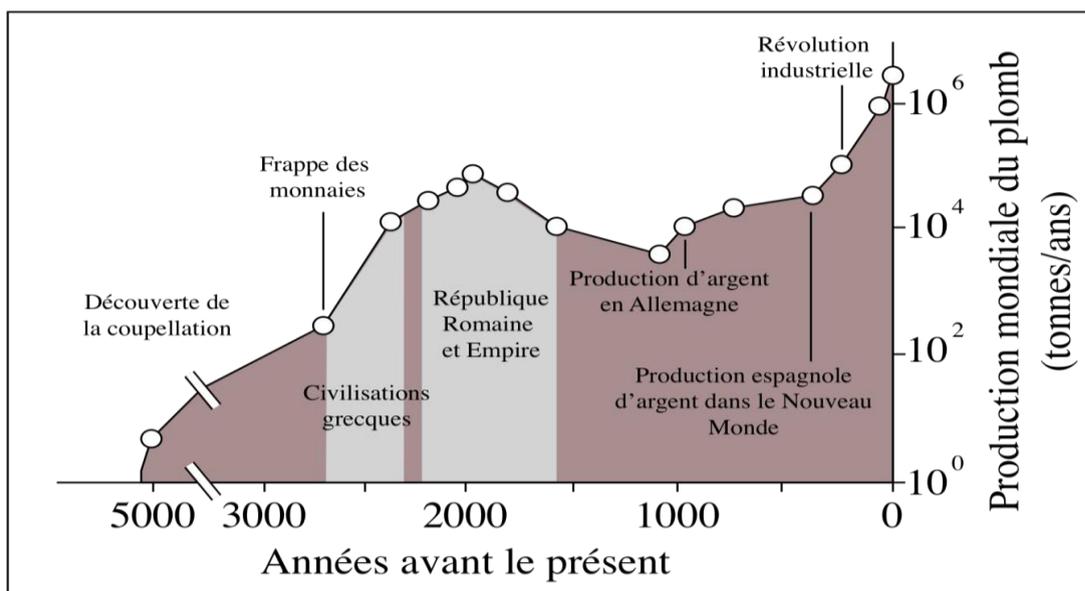


Figure 3: Évolution de la production mondiale de plomb depuis 5000 ans (d'après Settle & Patterson, 1980).

Plusieurs types d'archives environnementales indiquent que le Pb, au moins, est effectivement immobile dans les tourbières ombrotrophes qui sont capables de préserver les taux d'évolution des dépôts atmosphériques (Shotyk, 1998, 2001; Bindler, 2009 ; le Roux, 2004). Récemment, Novak et Pacherova (2008) ont suggéré que le Pb pourrait être mobile dans une certaine mesure, mais il est encore considéré comme un élément immobile par la plupart des auteurs. A ce jour, les tourbières ont permis de reconstituer l'histoire des apports atmosphériques depuis 12000 BP grâce à une chronologie basée sur des radiochronomètres (<sup>14</sup>C, <sup>210</sup>Pb).

L'étude d'une carotte de 6,5 m dans une tourbière suisse (Shotyke et al., 2001) a permis de reconstituer 12370 années d'accumulation des dépôts atmosphériques en Pb. Dans cette étude Shotyke et al., montrent que les facteurs d'enrichissement (FE) en Pb est moins de 2 avant 3000 BP, et les rapports isotopiques en Pb correspondent aux compositions crustales. Cependant, à partir de 3000 BP jusqu'à 240 ± 30 BP ils ont remarqué une faible augmentation de FE et une baisse sensible et continue des rapports isotopique <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb. Cette limite temporelle correspond à l'introduction des premières industries d'extraction et de traitement des minerais (Fig.4). Le deuxième changement important se déroule à partir de 240 ± 30 BP, lorsque la tourbière témoin sur la plus grande variation de FE Pb ≥ 20, et la plus forte baisse des rapports isotopiques <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb < 1,179 (Fig. 4). Ces variations marquent le début de la période industrielle, où le plomb a été fourni à la tourbière par de nombreuses sources industrielles en Europe, y compris la combustion du charbon, extraction et d'affinage des métaux ferreux et non ferreux et de diverses émissions industrielles.

A partir de l'évaluation des rapports isotopiques  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  durant 14000 ans, combinant avec le FE de Pb, l'histoire de l'évaluation de Pb qui est fournie à la tourbière peut être divisée en 3 périodes :

- pré-anthropique (âgés de 3000 BP avec  $\text{EF} < 2$  et  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} > 1.194$ );
- préindustriel (datant 3000-240 BP, avec  $\text{EF Pb} \geq 2 < 20$  et  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  1.193-1.179) ;
- Industriel (les plus récents de 240 BP, avec  $\text{EF Pb} > 20$  et  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} < 1,179$ ).

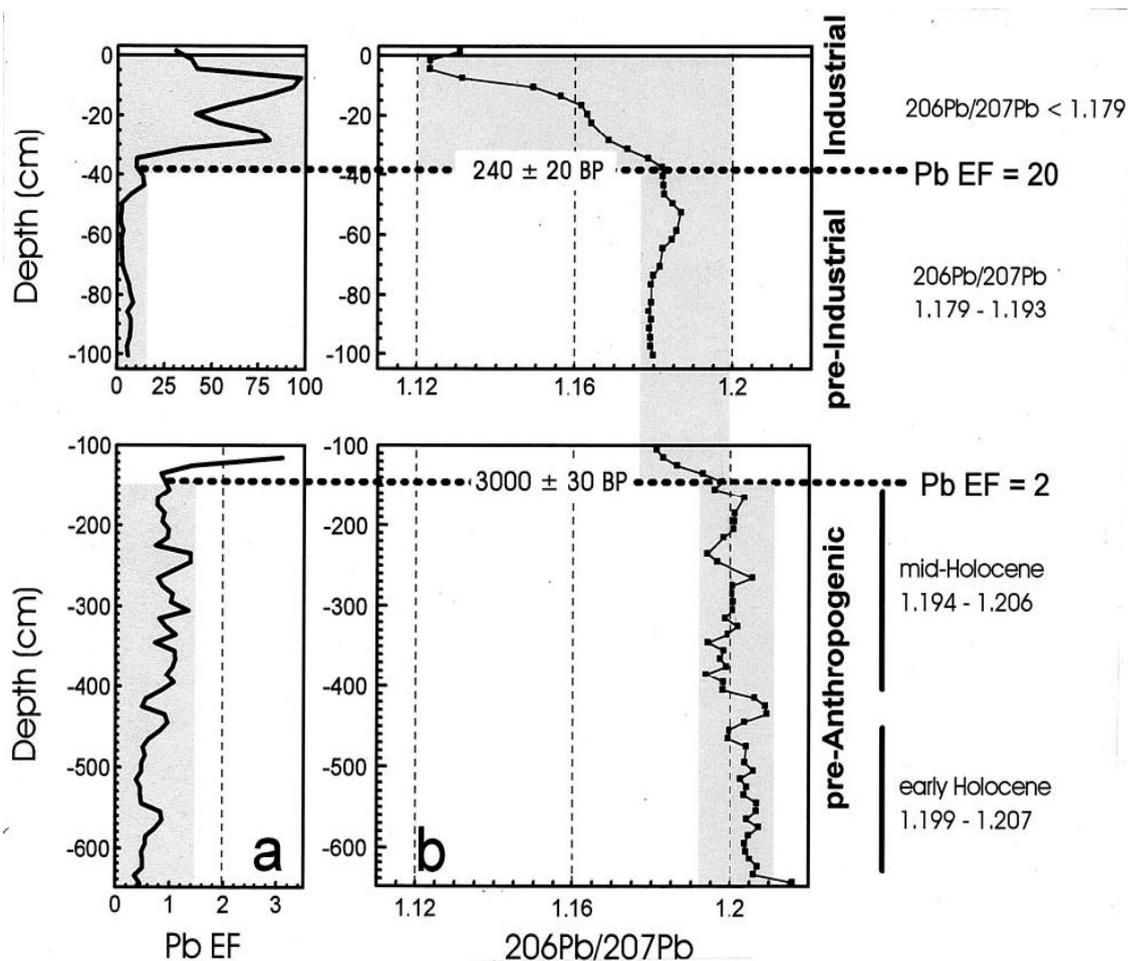


Figure 4: Évolution temporelle des rapports isotopiques en Pb et des FE Pb des dépôts atmosphériques enregistrés dans une tourbière Suisse (Shotyk et al., 2001).

### 1.3. Intérêt géochimie du mercure dans les tourbières

Le mercure est un des métaux traces toxiques. Il se présente à l'état solide dans l'écorce terrestre à des concentrations faibles ( $0,05\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  en moyenne) avec toutefois des variations locales significatives, et sous forme liquide ou gazeuse (vapeur) à température ambiante. Le mercure atmosphérique se trouve souvent sous forme élémentaire  $\text{Hg}_0$  ( $\geq 95\%$ ) avec un temps de résidence dans l'atmosphère de 0,5-1 an ([Schroeder et Munthe, 1998] et [Fitzgerald et Lamborg, 2007]), il peut se diffuser dans l'atmosphère par une simple transformation à l'état de vapeur de mercure métallique ou de composés organiques volatiles, et peut être transporté sur des milliers de kilomètres (Steinnes, 2005).

Le mercure est connu depuis des milliers d'années, et il est utilisé dans un grand nombre de produits. Sous sa forme liquide à température ambiante, il est utilisé comme conducteur électrique, dans les piles, et dans les amalgames dentaire, alors les principales sources anthropiques sont : les centrales thermiques au charbon (la source la plus importante d'émissions vers l'atmosphère), la production d'énergie à partir d'autres combustibles fossiles, l'incinération de déchets (déchets municipaux, médicaux et chimiques), la production de ciment (mercure dans la chaux), l'exploitation minière et autres activités métallurgiques impliquant l'extraction et le traitement de matériaux minéraux vierges et recyclés (par exemple la production de fer et acier, ferromanganèse, zinc, or, autres métaux non-ferreux)

L'augmentation des dépôts de mercure d'origine anthropique au cours des dernières années dans les écosystèmes est un problème environnemental sérieux. Hylander et Meili(2003) ont considéré que le taux actuel de dépôt mondial de Hg à l'atmosphère est environ trois fois plus élevé que dans l'époque préindustrielle et a augmenté par un facteur de 2-10 dans les régions industrialisées (Fig.5). Pour déterminer l'ampleur de l'augmentation, il est nécessaire de quantifier la concentration de mercure atmosphérique, et de sa variation temporelle.

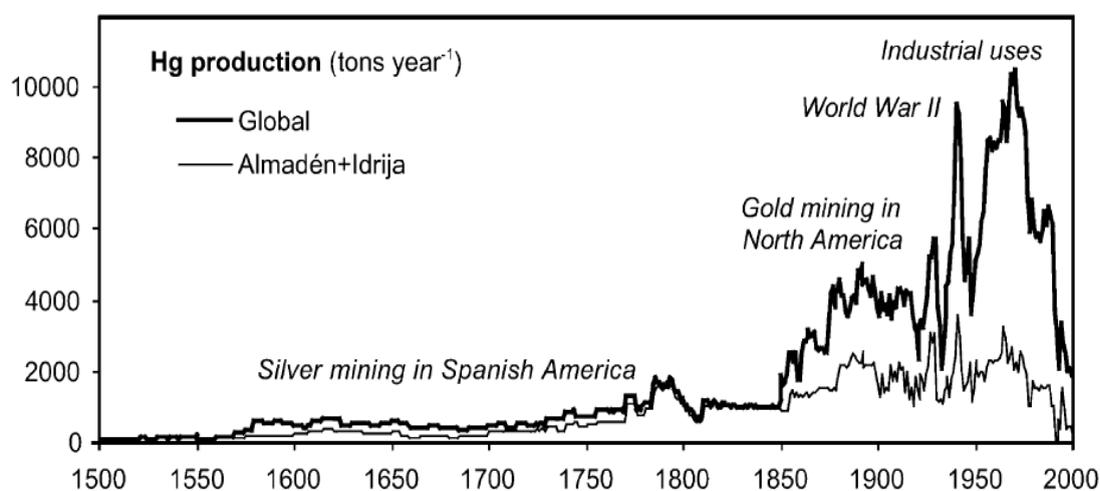


Figure 5: Production mondiale de mercure, et contribution des deux principaux sites miniers D'Europe, Almaden (Espagne) et Idrija (Slovénie) (Hylander et Meili, 2003).

Plusieurs types d'archives environnementales, tels que les sédiments lacustres et marins, et les tourbières ont été utilisées pour fournir des informations sur les anciens taux des dépôts atmosphériques de Hg (par exemple, [Roos-Barraclough et al., 2002], [Biester et al. 2002], [Givelet et al. 2004]). Les sédiments lacustres et tourbeux montrent une augmentation de l'accumulation du mercure qui est parallèle à l'industrialisation croissante au cours des deux derniers siècles (Roos-Barraclough et al., 2002). Employant des carottes des tourbières, plusieurs auteurs ([Roos-Barraclough et al. 2002], [Biester et al. 2002] et [Shotyk et Roos-Barraclough, 2003]) ont été reconstitués l'évolution des taux de dépôts atmosphériques de Hg au cours de temps.

En utilisant le rapport C/N comme indicateur du degré de décomposition de la tourbe Biester et al. (2003) ont suggéré que les concentrations et des taux d'accumulation du mercure dans les tourbières sont fortement affectés par les processus de décomposition et l'humification. En revanche, M. Roos-Barraclough et al. (2002) ont été constatés que l'accumulation de mercure est bien conservée dans la tourbe ombrotrophes, cela dans une étude très détaillée d'un sondage de 6,5 m d'une tourbe ombrotrophe dans les montagnes du Jura en Suisse. Ils ont observé que le taux d'accumulation du mercure varie entre 0,3 et 108  $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$  de la fin de la période glaciaire à nos jours (Fig.6). Le taux d'accumulation de Hg a été calculé en utilisant la relation suivant :

$$AR = 10 * [E] * BD * GR$$

Où AR ( $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ ) est le taux d'accumulation du mercure dans la tourbe,

[E] est la concentration de l'élément ( $\text{ng.g}^{-1}$ ),

BD est la densité de la tourbe en vrac ( $\text{g.cm}^{-3}$ ),

GR est le taux de croissance de la tourbe ( $\text{cm.an}^{-1}$ ).

Le taux d'accumulation de mercure naturel sur ce site allant de 0,3 à 8  $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ . La forte augmentation du taux l'accumulation de mercure (8  $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ ), pendant la période Atlantique (7191-6900 BC) correspond à grand détail aux éruptions volcaniques en Europe durant la même période. Dans la discussion sur les données présentes, il est supposé que les distributions observées de Hg principalement représentant une réelle évolution temporelle. Le plus haut taux d'accumulation d'Hg a été observée au cours de la période moderne, en 1911 AD (108  $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ ), cette augmentation était due à la pollution industrielle, probablement de la combustion du charbon, puis diminué en raison de l'éclatement de la Première Guerre Mondiale. Au cours des années 1970 l'augmentation progressive des émissions du mercure (78  $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ ) a été causée par de déchets municipaux, L'industrie du chlore, et de la production d'acier.

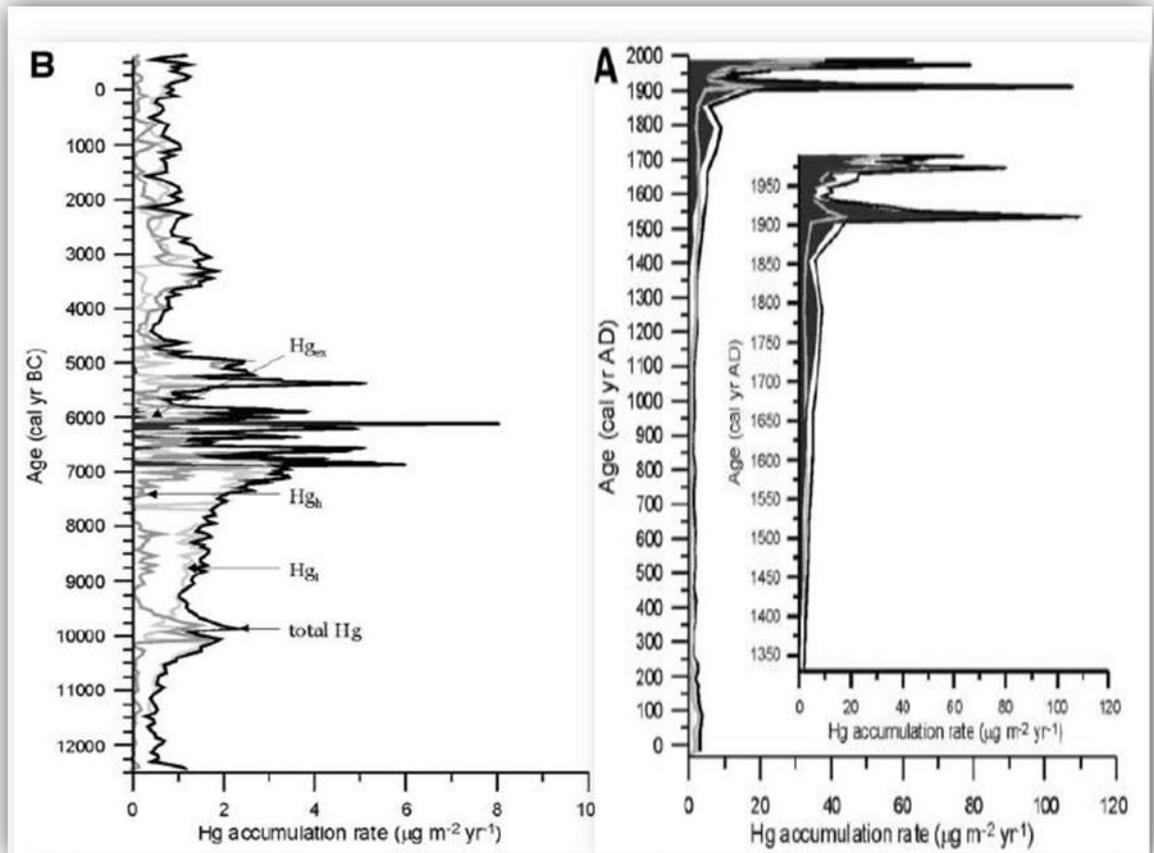


Figure 6: Evolution temporelle des taux d'accumulation en Hg des dépôts atmosphériques enregistrés dans une tourbière Suisse (Roos-Barraclough et al., 2002).

## 1.4. Objectif du travail

---

L'augmentation des dépôts anthropiques des éléments en trace métalliques (ETM) au cours des dernières années dans les écosystèmes est un problème environnemental sérieux. Pour déterminer l'ampleur de l'augmentation, il est nécessaire de quantifier l'origine de ces éléments atmosphériques, et leurs variations. Un deuxième problème est de comprendre le rôle du climat sur les dépôts atmosphérique de ces éléments. Les tourbières ombrotrophiques sont les meilleures archives sur le plateau des Hautes Fagnes qui peuvent nous fournir une information quant aux apports atmosphériques des éléments en trace métalliques.

Plusieurs sondages de tourbe ont été collectés en 2008 dans la tourbière du Misten, dans le Plateau des Hautes Fagnes. Les tourbières constituent d'excellents pièges sédimentaires des apports atmosphériques qu'ils soient d'origine naturelle ou liés aux activités humaines (Shotyk et al., 1998, 2002). L'objectif de cette étude est de déterminer l'historique, grâce au  $^{210}\text{Pb}$  et  $^{14}\text{C}$ , de l'accumulation de plomb et du mercure dans les différents sondages et de les comparer afin de valider ou non l'enregistrement du dépôt atmosphérique en plomb et mercure par les tourbières. L'enregistrement du Hg sera comparé aux apports de Pb dont les sources peuvent être identifiées par les traceurs isotopiques. Les concentrations de mercure sont utilisées pour calculer des taux accumulation atmosphérique de mercure. La corrélation entre ces deux métaux va suggérer les prédominantes sources anthropiques de mercure et plomb.

Cet étude est basé sur les mesure des profils géochimiques dans les tourbières, et sur comparaison les chronologies de l'accumulation de mercure d'origine anthropique avec celle de plomb pour : 1- quantifier le taux de dépôt atmosphérique de mercure et de plomb au niveau variabilité spatiale dans la tourbière du Misten ; 2- identifier les sources principales de la pollution.

## 2. CADRE DE L'ETUDE : LES HAUTES-FAGNES

---

### 2.1. Géologie régionale

---

Le Plateau des Hautes Fagnes (S-E Belgique), le plus grand zone de tourbières en Belgique. Il se situe sur la Massif de Stavelot. Ce massif Cambro-ordovicien est constitué d'une série de roches détritiques, il s'agit essentiellement des quartzites, quartzophyllades, hyllades, schistes et grès (*Boulvain et al, 2002*).

Durant le Cambrien (542 Ma à 488 Ma), dans une mer peu profonde à l'endroit de l'actuel Massif de Stavelot, se déposent des quartzites, des grès clairs, et des quartzophyllades. A l'Ordovicien (488 Ma à 443 Ma), des fluctuations du niveau marin se traduisent par la mise en place d'une succession de phyllades, et quartzophyllades bordeaux et verdâtres. Au début de l'Ordovicien, toutes les roches du Massif Stavelot subissent une phase de plissement et de compressive inhérente à la collision de deux plaques continentales. Pendant le Carbonifère une deuxième orogénèse affecte l'Europe. Le Massif Stavelot est une nouvelle fois plissé et soulevé au Permien (299 Ma à 251 Ma). Au Crétacé inférieur (145 Ma), la région s'affaisse et la mer envahit une nouvelle fois les Hautes Fagnes par le flanc nord, en y déposant des craies. A la fin du Crétacé, l'Ardenne est à nouveau soulevée, et pendant cette phase continentale, les craies y sont dissoutes. Pendant le Tertiaire (65 à 1,8 Ma), la mer se retire au début de l'Éocène puis elle envahit de nouveau le flanc nord de l'Ardenne jusqu'aux Hautes Fagnes qu'elle atteint pendant l'Oligocène. Lorsque cette mer entame sa dernière régression, il y a une trentaine de millions d'années, les roches paléozoïques durcies et plissées des Fagnes sont donc enfouies sous des couches de roches meubles (craie du Crétacé et sable du Tertiaire). Pendant la Tertiaire supérieur, puis le Quaternaire, le réseau hydrographique des Hautes Fagnes se met en place, et l'essentiel du relief actuel se développe. Au cours du Quaternaire récent, on voit apparaître les formes du relief les plus remarquables du Hautes Fagnes : lithales, vallées asymétriques, pierriers (*Boulvain et al, 2002*).

## 2.2. Climat

---

Dans les classifications climatiques à grande échelle, la Belgique est généralement rangée dans les régions définies par un climat « tempéré océanique » (*Mormal et al., 2004*).

Le plateau des Hautes-Fagnes est généralement situé à plus de 600 m d'altitude. Plusieurs cours d'eau, tels la Vesdre, la Hoëgne, la Helle et la Roer, y prennent leur source. En raison principalement de son altitude, cette région est particulièrement intéressante du point de vue climatique. En ce qui concerne les températures, le facteur de l'altitude explique pour une bonne part que les températures moyennes sur le plateau sont plus basses qu'ailleurs (*Mormal et al., 2004*). La température au sommet du plateau sera donc plus basse en moyenne d'environ 4 °C uniquement du fait de l'altitude. La température minimale moyenne de l'air y est de - 3 °C en janvier et de 10,2 °C en juillet; les températures maximales correspondantes sont de 1,6 °C et 18,7 °C (*Mormal et al., 2004*). Le type de précipitations est également révélateur du climat particulier régnant dans les Hautes-Fagnes (plus de 1400 mm de pluie par an). De manière générale, les précipitations se répartissent assez régulièrement sur toute l'année avec cependant des maximum en hiver. Le climat humide du Plateau des Hautes Fagnes associé à un sol très pauvre, acide et imperméable, ont permis la croissance de plantes turfigènes (i.e., formatrice de tourbe).

### 2.3. Description de la tourbière du Misten

---

Le Plateau des Hautes Fagnes est situé au sud des gisements de minerai de Pb-Zn (extrait entre les 19<sup>ème</sup> et 20<sup>ème</sup> siècles) et à proximité de la frontière allemande, qui est à 300 km de la Région de la Ruhr-Eifel zone industrielle. En plus les temps anciens, le plateau des Hautes Fagnes était entouré par plusieurs sites romains (*François et al., 2007*).

La tourbière du Misten est située dans la partie nord de la Plateau des Hautes Fagnes, à 5 km de la frontière allemande. La tourbe épaisse parfois de 7 mètres (Fig.7), remontant à 9000 ans (*Gérard, 2004*). Ce tourbière est constituée d'une tourbière haute, installée sur un dôme de 620m d'altitude. La tourbière active occupe presque tout le site toponymique du Misten et la partie occidentale de la Brackvenn, au sud de la grand-route. Une exploitation semi-industrielle de la tourbe a été pratiquée pendant plusieurs siècles. La morphologie originale de la tourbière a donc disparu. La tourbière du Misten présente la particularité d'être ombrotrophe : la surface actuelle dépasse tous les reliefs avoisinants. La tourbière donc tributaire uniquement des apports atmosphériques (*Manneville et al. 2006*).

Les principales sources de particules à la tourbière du Misten sont l'eau de pluie, les aérosols marins, la poussière et particules atmosphériques dues aux activités humaines (combustion du charbon, les fonderies de métaux et de l'utilisation d'essence). Cette dernière est la principale source de Hg, Pb. Par conséquent, les isotopes de plomb seront utilisés pour spécifier quelle source d'origine anthropique est dominante sur une période de temps.

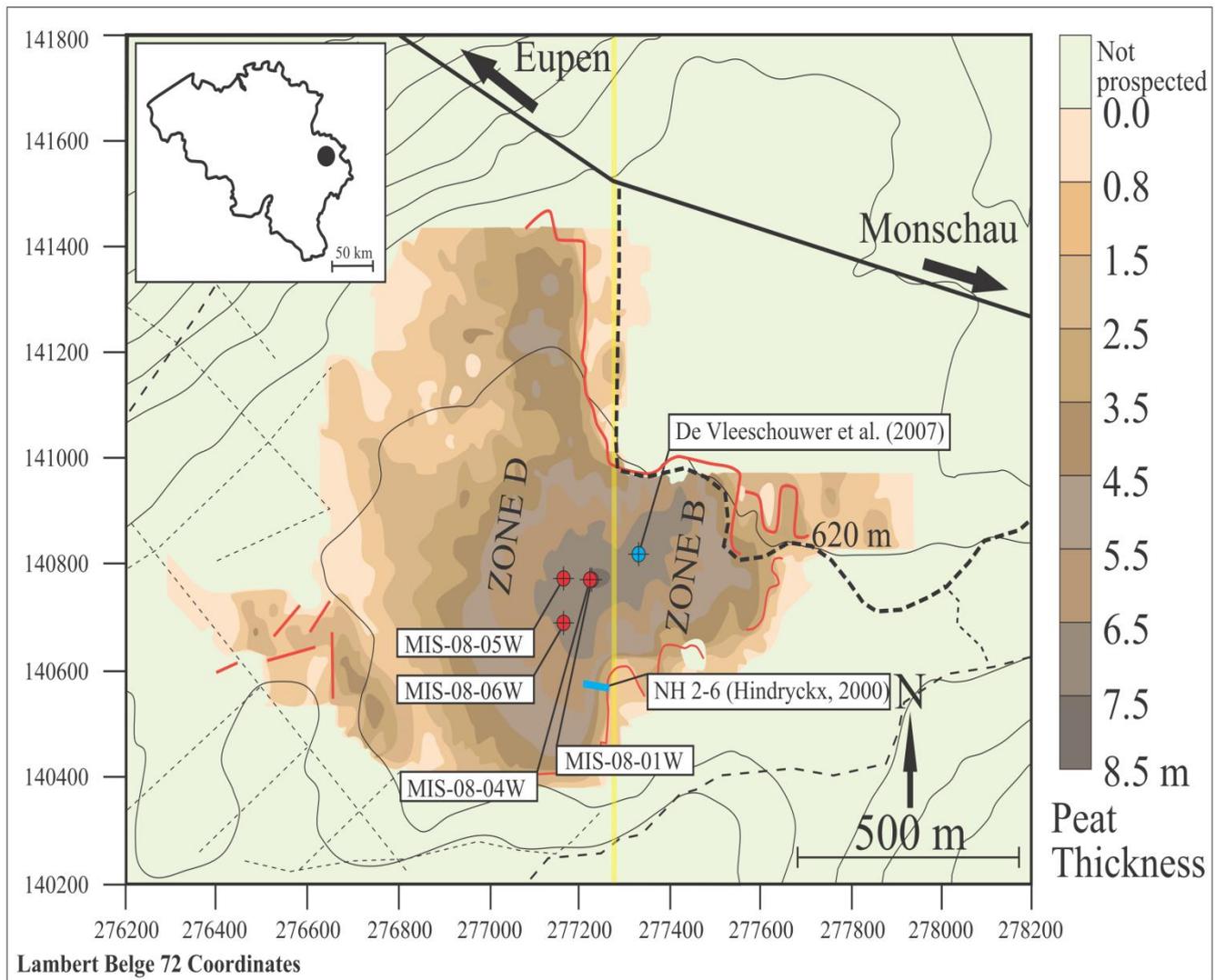


Figure 7 : Carte général montre l'épaisseur de la tourbe de Misten et les colonnes prélevées (modifiée par François De Vleeschouwer, 2010).

### 3. MATERIEL ET METHODES

---

#### 3.1. Prélèvement

---

En 2008, six colonnes de tourbe ont été prélevées à proximité immédiate du Misten (Fig.7). Les colonnes prélevées en amont de la voie présente une hauteur de 70 cm à 750 cm. Les carottes que j'étude présentent une hauteur de 90 à 185 cm (01W/01b, 06W). La distance entre les deux sondages est environ 100m.

Les sondages 01W, 06W sont récupérées à l'aide d'une sonde Wardenaar. Ces carottes mesurent environ 15 cm x 15 cm x 100 cm (Belokopytov et Beresnevich, 1955; Jowsey, 1965). Tandis que les sondages les plus profonde d'un mètre (01b) récupèrent sous forme de demi-cylindre à l'aide d'une sonde biélorusse, de 50 cm de long et de 10 cm de diamètre et ce jusqu'à la base de la tourbière à plus de 7 mètre de profondeur. Les colonnes ont été recouvertes d'un film de plastique et prélevées à l'aide de gaines en PVC de 20 cm de longueur, 10 cm de largeur et 5,5 cm de profondeur. La sonde est nettoyée à l'eau désionisée entre chaque prélèvement pour limiter les contaminations. Ces gaines sont appliquées verticalement, enfoncées dans la tourbe et leur contenu est isolé de la coupe à l'aide d'un fil de nylon ou d'un couteau. Les gaines et leur contenu sont ensuite emballés dans un film plastique et conservés dans un frigo (Givelet *et al.*, 2004).

#### 3.2. Préparation des échantillons

---

Les carottes ont été congelées et découpés à l'université de Heidelberg en Allemagne (Institute of Earth Sciences). Les sondages ont été découpés en petits tranches (épais~1cm), utilisant d'un scie à ruban inoxydable. Pendant la coupe presque 10% de chaque échantillon est perdu provoquant à chaque trait de scie. Alors l'épaisseur de chaque tranche congelée remesuré précisément afin de corriger la profondeur et l'épaisseur de chaque tranche.

Pour garantir et obtenir des données à haute résolution, et afin de répondre à la demande de chaque partenaire scientifique, un protocole de sous échantillonnage a été établi (Fig.8). Les tranches sont coupées à sous échantillons à l'aide de couteau en titane. Toutes les matériels sont rincés avec de l'eau déminéralisée, après chaque découpage de tranche pour éviter contamination les sous échantillons.

Ensuit Les échantillons ont été adressé au laboratoire Argiles, Géochimie et Environnement Sédimentaire (université de Liège) où ils ont été déshydratés grâce à une congélation suivie d'une lyophilisation durant environ une semaine. La lyophilisation est une procédé qui permet de retirer l'eau intersti-

tielle des sédiments sans modifier leur volume, ni leur structure. Cette opération est composée de quatre étapes (Boës et Fagel, 2005) :

1. Congeler les échantillons pour que l'eau qu'ils contiennent soit sous forme de glace (la température doit être plus basse que  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant du processus de la lyophilisation).

2. Ensuite sous l'effet du vide, sublimer la glace directement en vapeur d'eau (le passage d'une substance de l'état solide à l'état gazeux directement).

3. Récupérer cette vapeur d'eau.

4. Une fois que toute la glace est sublimée, les échantillons sont séchés à froid et on peut les retirer de l'appareil. Ils ont ensuite été broyés à la broyeur plantaire ou à la main à l'aide d'un pilon, et d'un mortier jusqu'à obtention d'une poudre homogène. Il faut toujours respecter duré de broyage, et la vitesse de rotation suivant les propriétés des matériaux, de volume et quantité de l'échantillon (pour la tourbière, la duré de broyage 15-20 min, la vitesse de rotation 400 m/sec).

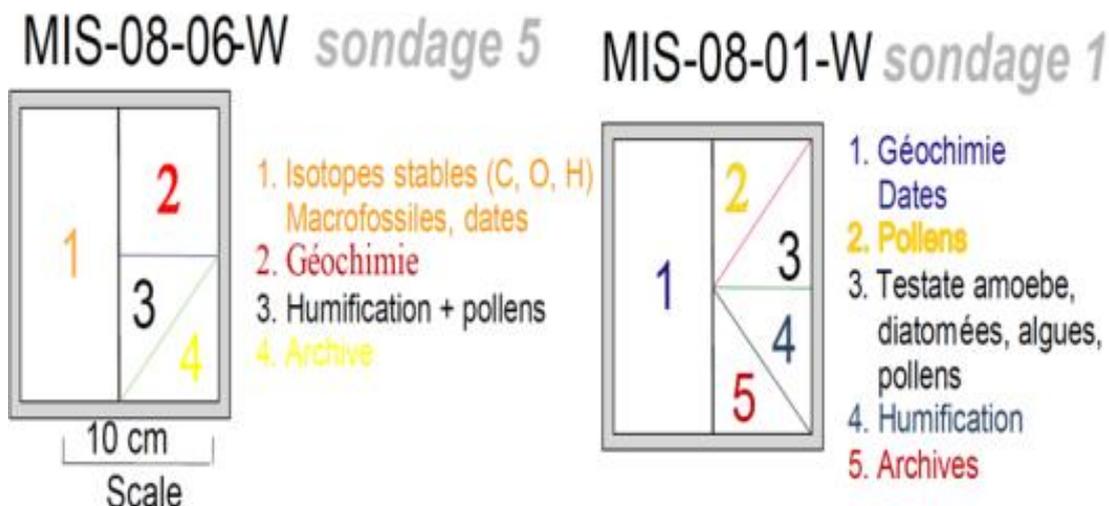


Figure 8 : protocole d'analyse et de la stratégie de sous-échantillonnage pour une tranche de la tourbe (Givélet et al., 2004 ; modifier par Le Roux, 2009).

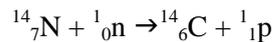
### 3.3. Datation

---

#### 3.3.1. DATATIONS AU CARBONE 14.

---

Le sédiment riche en carbone comme la tourbe et le bois peuvent datés grâce à la méthode du carbone 14. Cette méthode de datation par  $^{14}\text{C}$  repose sur la formation du  $^{14}\text{C}$  produit dans l'atmosphère par le bombardement des atomes d'azote. La production de  $^{14}\text{C}$  variant au cours du temps (naturellement mais aussi plus récemment sous l'influence de l'activité humaine).



Le  $^{14}\text{C}$  s'oxyde en gaz carbonique et se propage dans l'environnement sous forme de  $^{14}\text{CO}_2$ . Le carbone incorpore dans les matières vivantes est en équilibre avec le C atmosphérique et la concentration en  $^{14}\text{C}$  reste constante. Dès la mort des matières vivantes, la quantité de  $^{14}\text{C}$  diminue avec le temps suivant :  $A=A_0e^{-\lambda t}$

Où A est la teneur résiduelle en radioactivité au moment de la mesure ;  $A_0$  la teneur initiale de la matière ;  $\lambda$  le constant radioactive du carbone 14 ; et  $T_{1/2}$  temps de demi vie =  $5570 \pm 30$  ans.

$$\lambda = \ln(2) / T_{1/2} = 1,245 \cdot 10^{-4} \quad \Longrightarrow \quad T = \log A/A_0 * 8,033 \cdot 10^3 \text{ ans}$$

Grâce au  $^{14}\text{C}$ , on peut remonter jusqu'à des dizaines de milliers d'années dans le passé (40 000 ans), lorsque la radioactivité d'un échantillon devient très faible.

Les macrofossiles (Tiges, branches, feuilles) qui ont utilisé pour déterminer la teneur en  $^{14}\text{C}$ , ont été sélectionnés au laboratoire AGEs. L'âge a été obtenu en utilisant le spectromètre de masse (AMS), au GADAM Centre for Excellence (Université de Gliwice, Pologne).

Les âges  $^{14}\text{C}$  obtenus doivent être corrigés car le niveau de  $^{14}\text{C}$  atmosphérique n'est pas constant, suite aux variations de l'intensité des rayons cosmiques, Les résultats AMS sont donc calibrés en utilisant la courbe de calibration IntCal09 (*Reimer PJ et al, 2009*). De plus il faut tenir compte les changements climatiques, et les effets par les activités humaines, qui peuvent affecter les flux de carbone entre les réservoirs de carbone et l'atmosphère.

---

### 3.3.2. DATATION AU PLOMB 210

---

Le  $^{210}\text{Pb}$  est un élément radioactif naturel qui fait partie de la chaîne de désintégration de l'uranium 238. Le  $^{210}\text{Pb}$  qui retombe dans les sédiments ou dans les lacs est rapidement adsorbé sur les carbonates et les argiles, puis décroît avec une période de 22.3 ans. Il permet de construire un modèle âge-profondeur pour les 150 années les plus récentes (*Appleby, 2001*).

Environ 1 gramme de chaque échantillon de tourbe séchée et broyée du sommet de la carotte 01W, 06W ont été calcinés, mis en solution par voie acide et ensuite déposés sur un disque d'argent pour en mesurer le contenu en  $^{210}\text{Pb}$  au GADAM Centre of Excellence (Univ. Gliwice, Pologne). Les résultats sont ensuite traités mathématiquement afin d'obtenir un âge pour chaque échantillon. La profondeur maximale à laquelle  $^{210}\text{Pb}$  pu être détecté était de 22 cm pour le carotte W01, et 32 cm pour le carotte W06.

Les activités de  $^{210}\text{Pb}$  sont déterminées indirectement par la mesure de son produit de désintégration  $^{210}\text{Po}$  à l'aide d'un spectromètre alpha modèle Canberra 7401 (*Piotrowska et al., 2010*). La formule de déterminer de l'activité de  $^{210}\text{Pb}$  est la suivant :

$$A_{total} = \frac{I_{210Po} A_s m_s e^{-\lambda_{208Po} t_1} e^{\lambda_{210Po} t_2}}{I_{208Po} M}$$

Où:

$A_{total}$  est l'activité spécifique de  $^{210}\text{Pb}$  dans l'échantillon mesuré (Bq.kg-1) ;

$I_{210Po}$  est taux de comptage net d'impulsions dans  $^{210}\text{Po}$  ;

$I_{208Po}$  est taux de comptage net d'impulsions dans  $^{208}\text{Po}$  ;

$A_{ps}$  activité spécifique de  $^{208}\text{Po}$  dans l'échantillon standard ;

$m_s$  masse de l'échantillon de référence ;

$\lambda_{208Po}$ ,  $\lambda_{210Po}$  constante de désintégration pour  $^{208}\text{Po}$  et  $^{210}\text{Po}$  ;

$T_1$  temps de préparation du standard à la moitié de la mesure ;

$T_2$  temps du dépôt de la moitié de mesure ;

$M$  la masse sèche de l'échantillon.

### 3.4. Géochimie isotopique du plomb

---

Les isotopes du plomb sont des traceurs de l'origine du plomb. La signature isotopique du plomb est notamment utilisée dans les sédiments pour identifier et quantifier la part du plomb qui est d'origine naturel de celle qui est des pollutions anthropiques (*Shotyk et al ., 1998*). Il est par exemple possible de distinguer les pollutions au plomb liées à l'utilisation de l'essence ou encore à l'utilisation dans le domaine industrielle. Le plomb issu de l'exploitation minière, qui constitue les émissions anthropiques, présente généralement une signature moins radiogénique que celui des roches plus récentes affleurant à la surface de la terre. Cette particularité permet de le détecter même en faible quantité au sein d'archives naturelles, telles que les glaces, les sédiments ou les tourbières puisqu'il y est caractérisé par une baisse de la contribution radiogénique, c'est-à-dire des rapports isotopiques  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  et  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  plus bas par rapport à la fraction minérale naturellement présente dans la nature.

---

#### 3.4.1. DISSOLUTION DES ÉCHANTILLONS

---

Les échantillons ont été dissous par attaque acide, à l'université d'Heidelberg (Institut de Géochimie Environnementale) en Allemagne. La méthode de l'attaque chimique qui a été utilisée combine l'attaque acide à haute pression (120 bars), et à haute température (jusqu'à 250°C) grâce à une autoclave à micro-ondes (ultra CLAVEII, MLS GmbH). Cette méthode la plus efficace, car elle permet de traiter 40 échantillons en simultané.

La solution est composée de 200 microgramme de tourbe, 3ml  $\text{HNO}_3$ , et 0.1 de  $\text{HBF}_4$ . Cette solution est ensuite introduite dans l'autoclave. Les échantillons ont été chauffés pendant 76 minutes jusqu'à température 240°C. Durant cette phase, la pression augmenté jusqu'à 120 bars. Après refroidissement les échantillons on a ajouté de l'eau ultrapure jusqu'à l'obtenir d'un volume 14 ml. La solution est transvasée dans des tubes à essais en polypropylène(Flacon).

---

#### 3.4.2. SÉPARATION CHROMATOGRAPHIQUE

---

La séparation du Pb se réalise en salle propre (la salle blanche), à l'Université de Liège (Département de Géologie), pour éviter la contamination des échantillons. La séparation se fait par passage de l'échantillon sur une micro-colonne en téflon remplie d'une résine échangeuse d'ions de type AG1-X8. L'échantillon est repris par 0,5 ml de  $\text{HBr}$  0,8N ce qui permet la formation complexes  $(\text{PbBr}_4)^{2-}$ .

Mode opératoire :

- Après de chargé les colonnes par  $\sim 1 \text{ cm}^3$  de résine, il faut les nettoyer par passage de 2ml de  $\text{HCl}$  6N, et puis de 2 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  désionisée mQ ;
- Conditionnement des colonnes par passage de 2ml de  $\text{HBr}$  0,8N ;

- Chargement de l'échantillon sur la colonne ;
- Rinçage : par passer 4 ml de HBr 0,8N et récupérer la solution d'élution dans un savilex pour les analyses de Nd et de terres rares (REE) ;
- Élution du Pb : par 2 ml de HCl 6N et récupérer l'éluant,
- Repris du dépôt dans 10 ml de HNO<sub>3</sub> concentré, mis à évaporer et enfin repris dans 1,5 ml de HNO<sub>3</sub> 0,05 N.

---

### 3.4.3. ANALYSE AU MC-ICP-MS

---

Les rapports isotopiques ont été mesurés à l'aide d'un MC-ICP-MS (spectromètre de masse à multi-collection et source à plasma induit, de type Nu plasma), à l'Université Libre de Bruxelles (Département des Sciences de la Terre et de l'Environnement). Le spectromètre se compose de plusieurs parties (Gill, 1997) : 1- zone l'introduction l'échantillon, 2- une torche à plasma, 3- une interface concentrant et focalisant les ions, 4- un aimant et un filtre électrostatique entourant un tube où règne un vide de 10<sup>-9</sup> torr et 5- un système de multi- collection précédé de lentilles de < focalisation > (Fig. 9A, 9B).

L'échantillon est repris sous forme liquide (HNO<sub>3</sub> 0,05 N) et introduit dans un nébuliseur où un flux d'argon le vaporise en gouttelettes. Ces gouttelettes sont transportées ensuite vers la chambre de nébulisation où elles sont séparées en fonction de leurs dimensions et seules les plus petites poursuivent leur chemin. Les petites gouttelettes transportées par le flux d'argon jusqu'à la torche à plasma où elles sont portées à une température de 8000°K et ionisées. Les ions passent ensuite à travers deux cônes de nickel qui sont séparés par un espace dans lequel se trouve une pression de 2 mbar permettant d'isoler l'intérieur de l'appareil du milieu extérieur et cette interface sert à accélérer les ions. Cela induit un fractionnement de masse relativement important. Les ions traversent une série de lentilles, où les premières éliminent les ions négatifs ou neutres, et les suivantes permettent d'accélérer et de focaliser les ions positifs vers des ouvertures de plus en plus petites, et le vide est progressivement croissant (jusqu'à 10<sup>-8</sup> mbar). Les ions passent ensuite dans le tube où le vide est 10<sup>-9</sup> mbar et sont séparés en fonction de leur masse grâce à un champ magnétique créé par un aimant. Les différents isotopes sont enfin dirigés par deux séries de lentilles, vers un collecteur bien défini en fonction de leur masse. Ces collecteurs, au nombre de douze, sont des cages de Faraday où l'impact des ions est transformé en impulsion électrique (Table.1; Gill, 1997). Un rinçage est effectué après chaque analyse. Ce rinçage qui dure 6 minutes comprend le passage des trois solutions suivantes : HNO<sub>3</sub> 3%, eau mQ, HNO<sub>3</sub> 0,05 M.

Collecteurs	H4	H3	H2	H1	Ax	L1	L2
Isotopes	<sup>208</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb	<sup>205</sup> Tl	<sup>204</sup> Pb	<sup>203</sup> Tl	<sup>202</sup> Hg

Tableau 1: correspondances entre les collecteurs et les isotopes enregistrés.

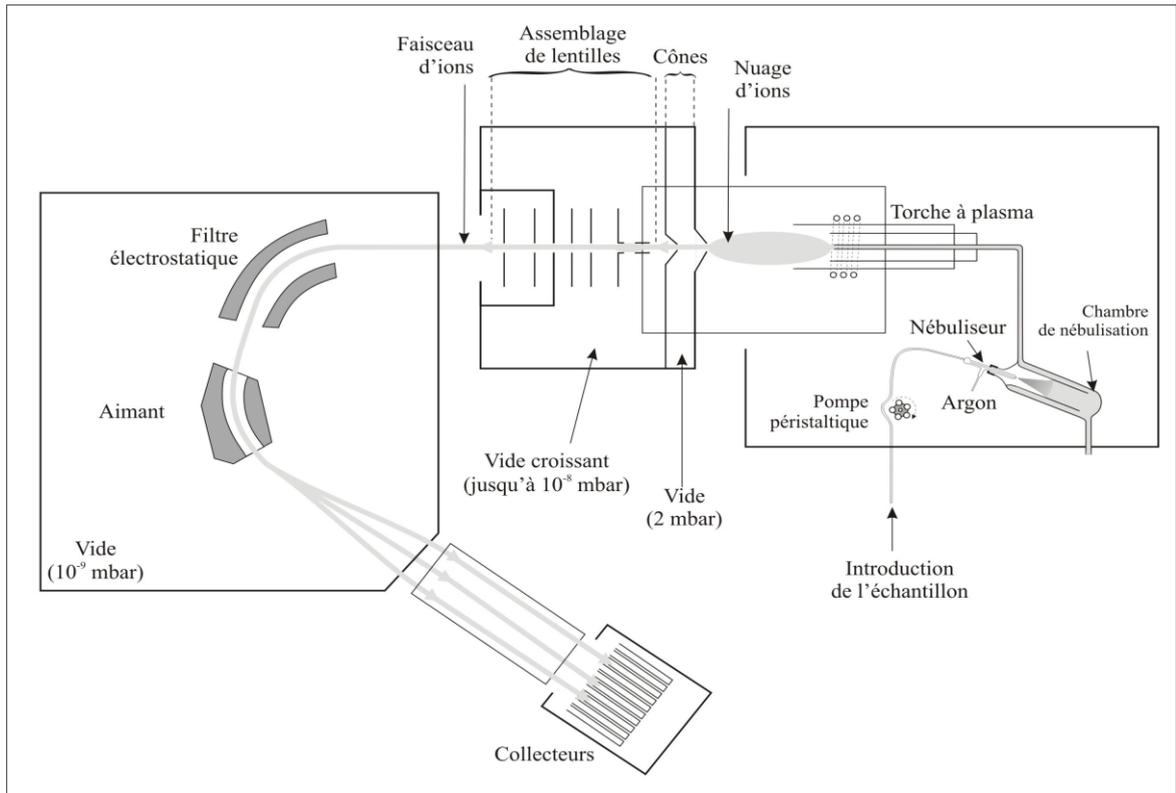


Figure 9.A. Principaux composants d'un MC-ICP-MS (modifié d'après Gill, 1997).



Figure 9.B : Un MC-ICP-MS Nu Plasma de l'ULB (source : N. Mattielli).

### 3.4.4. CONDITIONS ANALYTIQUES

Au cours de l'analyse, le standard Pb NBS981 est mesuré plusieurs fois avant le passage du premier échantillon et ensuite en alternance avec tous les deux échantillons. Ces multiples analyses du standard du Pb permettent de contrôler la dérive de l'instrument au cours de la journée.

Les rapports isotopiques du standard NBS 981 étaient également stables pendant ces trois jours. La table 2 nous montre les moyennes et écart-types des apportes isotopiques du standard obtenues au cours des journées d'analyse. En effet, la moyenne et l'écart-type obtenus lors de chacune des journées d'analyses sont les suivants :

T		$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
29/10/2009	Moyen	36,7161	15,4973	16,9408	16,9408	2,1673
30/10/2009	2 $\sigma$	0,005030	0,001553	0,001542	0,001542	0,000088
08/01/2010	Moyen	36,7181	15,4984	16,9419	2,1673	0,9148
	2 $\sigma$	0,001633	0,000622	0,000619	0,000049	0,000013

Tableau 2 : Moyennes des rapports isotopiques des standards des échantillons.

Tous les résultats analytiques de standard Pb NBS981 sont comparés à celles du laboratoire de l'ULB à long terme, et elles sont également comparées aux valeurs de référence reportées dans la littérature comme celles de Virginie Renson (2006), et les résultats de standard donnent des valeurs très satisfaisantes (Table 3).

	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
Moyenne	36,7130	15,4958	16,9390	2,1674	0,9148
2 $\sigma$	0,003233	0,0012	0,001167	0,00007	0,00002

Tableau 3 : Moyennes des rapports isotopiques de la littérature.

Durant les sessions d'analyse un fractionnement de masse se produit. Le fractionnement de masse est dû à plusieurs facteurs, y compris l'extraction instrumentale, la position de la torche et des flux de gaz. pour contrôler ce fractionnement une solution de thallium, dont la composition isotopique est connue, est ajoutée à toutes les solutions d'échantillon et de standard.

Toutes les valeurs des rapports isotopiques mesurées sont corrigées grâce au facteur de fractionnement de masse du thallium en utilisant les formules suivantes :

$$f_{Tl} = \frac{\ln \left( \frac{\left( \frac{205_{Tl}}{203_{Tl}} \right)_m}{\left( \frac{205_{Tl}}{203_{Tl}} \right)_t} \right)}{\ln \left( \frac{\text{masse } ^{205}_{Tl}}{\text{masse } ^{203}_{Tl}} \right)}$$

Où  $\left( \frac{205_{Tl}}{203_{Tl}} \right)_m$  est la valeur mesurée de l'échantillon,

$\left( \frac{205_{Tl}}{203_{Tl}} \right)_t$  est la vraie valeur mesurée du Tl soit 2,3885,

$\left( \frac{\text{masse } ^{205}_{Tl}}{\text{masse } ^{203}_{Tl}} \right)$  est la valeur mesurée du rapport de masse  $^{205}_{Tl}$ ,  $^{203}_{Tl}$ .

$$\left( \frac{^{208}Pb}{^{204}Pb} \right)_c = \left( \frac{^{208}Pb}{^{204}Pb} \right)_m \times \left( \frac{\text{masse } ^{208}Pb}{\text{masse } ^{204}Pb} \right)^{-f_{Tl}}$$

Où  $\left( \frac{^{208}Pb}{^{204}Pb} \right)_c$  est la valeur corrigée de l'échantillon,

$\left( \frac{^{208}Pb}{^{204}Pb} \right)_m$  est la valeur mesurée de l'échantillon.

Les résultats sont ensuite corrigés selon la méthode de « sample standard bracketing » en utilisant la formule suivante (exemple pour le rapport  $^{208}_{Pb}/^{204}_{Pb}$ ) :

$$\left( \frac{^{208}Pb}{^{204}Pb} \right)_{\text{st cor}} = \frac{\left( \frac{^{208}Pb}{^{204}Pb} \right)_c}{\left[ \left( 0,66 * \left( \frac{^{208}Pb}{^{204}Pb} \right)_{\text{std1c}} \right) + \left( 0,33 * \left( \frac{^{208}Pb}{^{204}Pb} \right)_{\text{std2c}} \right) \right]} \times 36,721$$

Où  $\left( \frac{^{208}Pb}{^{204}Pb} \right)_{\text{st cor}}$  est la mesure de l'échantillon corrigée,

$\left( \frac{^{208}Pb}{^{204}Pb} \right)_{\text{std1c}}$  est la mesure corrigée du standard précédant l'échantillon,  $\left( \frac{^{208}Pb}{^{204}Pb} \right)_{\text{std2c}}$  est la mesure corrigée du standard suivant l'échantillon.

Le facteur multiplicatif 36,7219 est la valeur théorique du rapport  $^{208}_{Pb}/^{204}_{Pb}$  du standard NBS981 proposée par Galer & Abouchami (1998). Pour les rapports  $^{207}_{Pb}/^{204}_{Pb}$  et  $^{206}_{Pb}/^{204}_{Pb}$ , les valeurs proposées par ces mêmes auteurs sont respectivement 15,4963 et 16,9405.

### 3.5. Géochimie élémentaire et analyse par ICP-MS

---

Les concentrations des éléments traces (Terres Rares, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Pb) et des éléments majeurs ont été mesurés à l'aide d'un ICP-MS (spectromètre de masse à source de plasma induit), à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg (Centre de Géochimie de la Surface) en France. L'analyse chimique par un plasma à couplage inductif se fonde sur les principes de vaporisation, dissociation, et l'ionisation des éléments chimiques lorsqu'il est introduit dans le plasma chaud. Ces ions peuvent alors être séparés en fonction de la masse, en utilisant un analyseur quadripôle.

Le ICP-MS se compose de six zones (Fig.10) : (1) une zone d'introduction de l'échantillon, (2) une torche à plasma, (3) une interface concentrant et focalisant les ions, constitué de deux cônes métalliques en nickel (4) un système de lentilles optiques véhiculant les ions vers le dispositif de séparation des masses, et arrêtant les particules et les espèces neutres, (5) Le filtre de masse quadripolaire qui consiste en quatre cylindres métalliques de même longueur (15 à 20 cm), et de même diamètre (1cm), en acier inoxydable, (6) Le détecteur (Thomas, 2001).

L'échantillon liquide (filtré et acidifié,) est injecté dans le système par une aiguille de prélèvement automatique et entraîné à l'aide d'une pompe péristaltique jusqu'au nébuliseur. Il est ensuite introduit dans la torche sous forme d'aérosol par pompage au travers du nébuliseur. Au niveau de la torche de l'ICP-MS, l'échantillon se mélange à un flot continu d'argon ionisé à très haute température (5000 à 10000°K). Ce plasma d'argon sert à atomiser, exciter et ioniser les éléments contenus dans l'aérosol. Ensuite les ions arrivent dans l'interface qui transporte efficacement les ions avec leur intégrité électrique, du plasma (760 Torr) vers le spectromètre de masse ( $10^{-6}$ Torr). Les flux d'ions est ensuite concentré dans des lentilles optiques qui conduisent électrostatiquement les ions de l'interface vers le dispositif de séparation des masses, et en même temps ces lentilles arrêtent les espèces neutres et les photons qui affectent les signaux. Quand les ions arrivent au quadripôle, ils sont séparés en fonction de leur rapport masse/charge, puis les ions qui ont le bon rapport traversent vers le détecteur. Des standards sont analysés avec chaque série d'échantillons afin de déterminer la précision et la reproductibilité des procédures analytiques (Thomas, 2001).

#### **Caractéristiques :**

1. Sensibilité : L'ICP-MS est une technique puissante en raison de sa très grande sensibilité. Il peut détecter d'une gamme de métaux à des concentrations inférieures à une partie  $10^{12}$  (partie par billion). La limite de détection (Table 4) dépend de la nature des éléments, y compris l'eau de mer, les aérosols, échantillons géologiques et métallurgiques, et biologiques.
2. vitesse d'analyse : Environ 50 éléments peuvent être analysés simultanément avec une précision en termes de 1-5%. L'utilisation de l'auto-échantillonneur permet 50-100 échantil-

lons analysés par jour, selon le type d'échantillon.

3. Polyvalence : ICP-MS a la capacité d'analyser un large éventail d'éléments dans une variété de matériaux utilisées dans les sciences géologiques et des sciences environnementales, nucléaire et semi-conducteurs Industries, les sciences des matériaux, médecine, agriculture, et l'alimentation et de sciences biologiques.

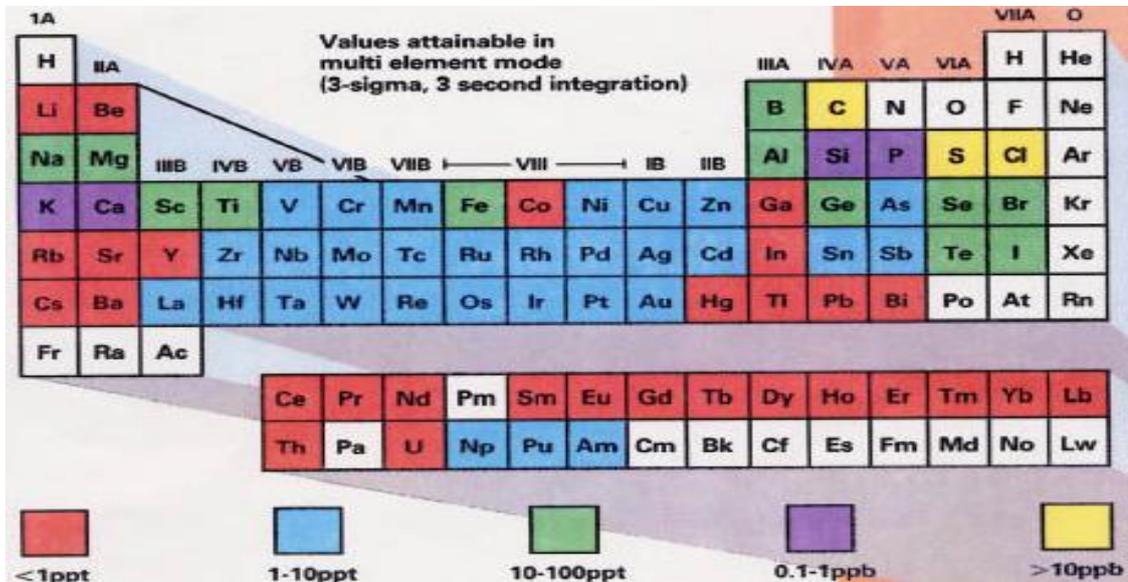


Tableau 4 : une table périodique montre les limites de détection standard d'éléments par l'ICP-MS (www.gso.uri.edu/icpms/ICPMS-80-75.gif; consulté en 2010).

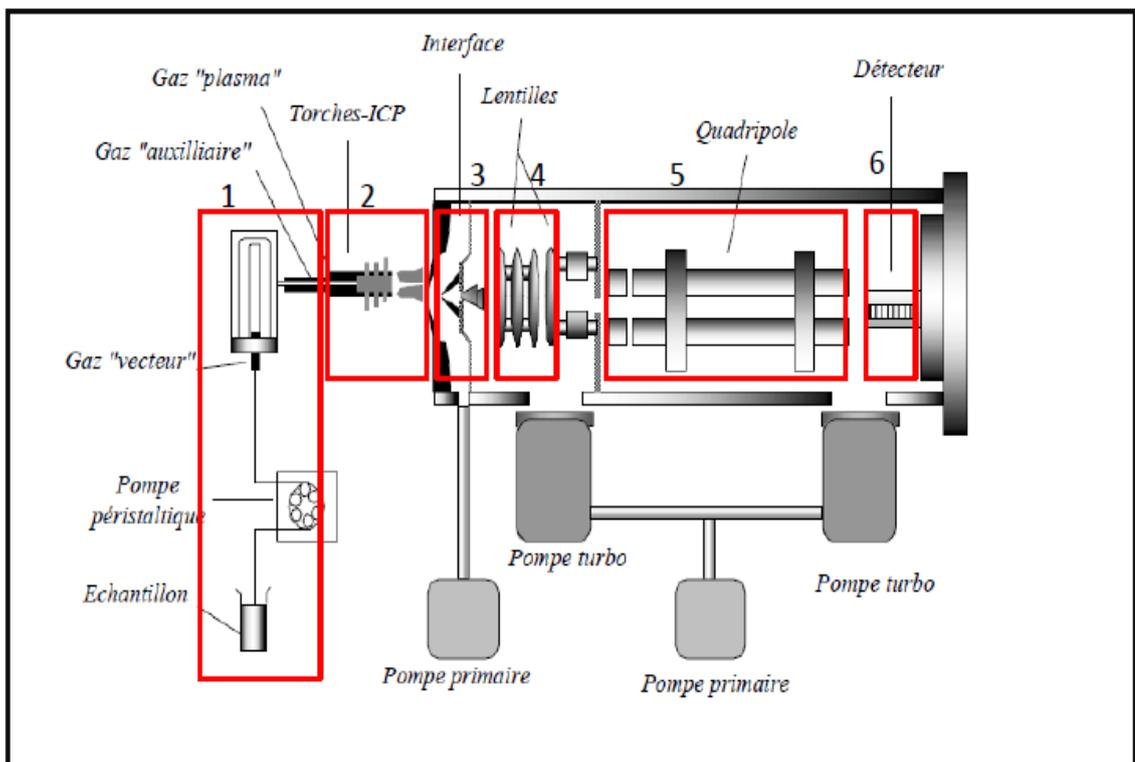


Figure 10 : Principaux composants d'un ICP-MS (source : www. Geosciences .univrennes 1.fr/./Cahier\_n1.pdf ; consulté en 2010).

### 3.6. Analyse mercure par DMA80

---

Le mercure a été mesuré à l'aide d'analyseur DMA 80 au laboratoire des mécanismes et transferts en géologie à Toulouse (LMTG) en France. L'analyseur DMA80 ne nécessite aucun prétraitement de l'échantillon, contrairement aux autres techniques analytiques qui exigent une dissolution ou une minéralisation des produits à analyser, et il donne des résultats d'analyse du mercure en environ 4 minutes par échantillon.

Le DMA80 se compose des éléments suivants (Fig.11) : 1- Échantillonneur automatique avec 40 bateau de nickel -2- Séchage / four de la décomposition -3- tube Catalyse -4- Amalgameur -5- lampe source Hg et le détecteur -6- piège Hg.

Les échantillons ont été pesés directement dans une bateau de nickel (20-120 µg, suivant la concentration de mercure dans l'échantillon), ensuite la bateau a été placé dans l'échantillonneur automatique. Avant la combustion, les échantillons ont été séchés dans un flux d'oxygène passant par un tube de quartz située à l'intérieur d'une bobine de chauffage contrôlé, et les produits de combustion ont été effectués grâce à un catalyseur chauffé à 750 C°, qui a transformé les différentes espèces de mercure en vapeur de mercure élémentaire. Cette vapeur de mercure ensuite est dirigée vers l'amalgamateur d'or où elle a été piégée. La teneur en mercure a été déterminée par spectrométrie d'absorption atomique à 254 nm. Les bateaux ont été nettoyés entre chaque mesure à l'eau désionisée puis repassés à l'instrument sous forme vide pour éviter toute contamination entre les échantillons.

#### **Calibration :**

Les droites de calibration sont été obtenues à partir des différents standards : tourbe sèche (NIMT), CRM 482 (Certified Reference Material) qui se compose d'une poudre de lichens.

Au cours d'une session d'analyses, les standards sont mesurés plusieurs fois avant le passage du premier échantillon et ensuite en alternance avec les échantillons à raison d'un passage de standard tous les 20 échantillons. Tous les échantillons ont été mesurés 2 à 3 fois. Ces multiples analyses du Hg sont destinées à surveiller la dérive de l'appareil au cours de la journée en contrôlant l'intensité de la précision des concentrations de mercure. Les valeurs déterminées pour Hg présentant (Table.5) sont été en bon accord avec les valeurs de référence, étant donné la précision de la méthode d'analyse appliquée.

Concentration de Hg en $\mu\text{g kg}^{-1}$			
Hg <sub>NIMT</sub> Standard	Hg <sub>NIMT</sub> mesuré	Hg <sub>CRM482</sub> Standard	Hg <sub>CRM482</sub> mesuré
169 $\pm$ 7	166,5	480 $\pm$ 20	473,54

Tableau 5: Concentrations du mercure dans différents types de standards.

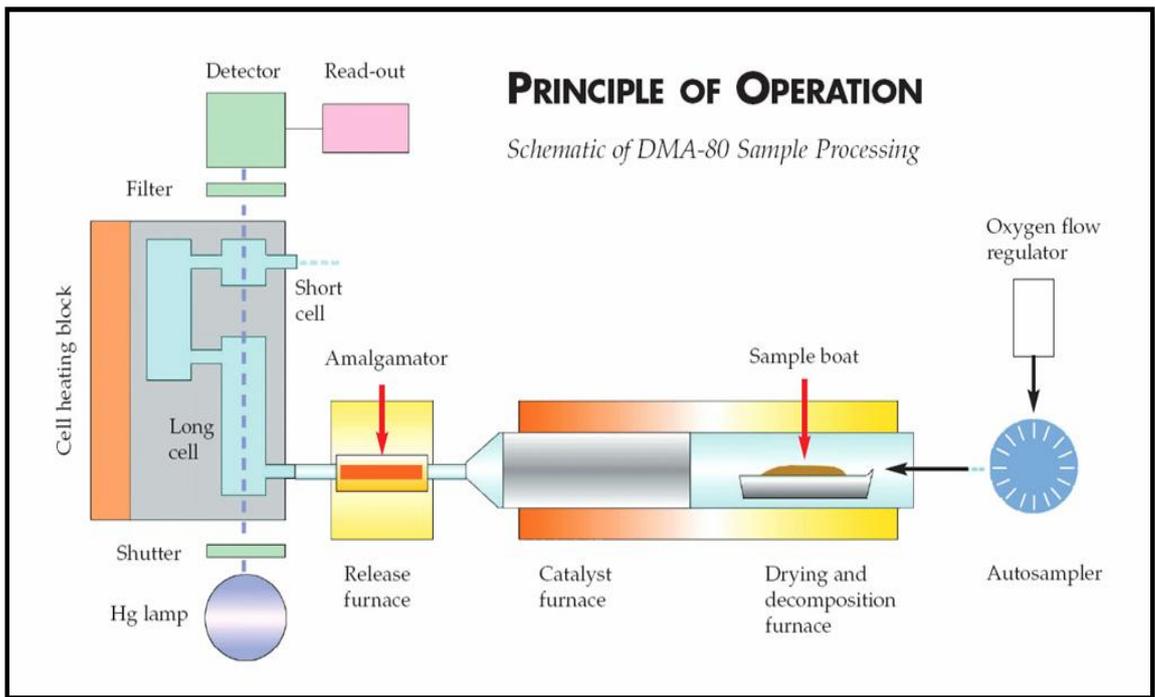


Figure 11: un schéma montre les principaux composants d'un analyseur de mercure direct. (Source : [www.milestonesrl.com/.../dma80](http://www.milestonesrl.com/.../dma80); consulté en 2010).

### 3.7. Pollens

L'analyse des microfossiles végétaux (spores et pollens) permet de connaître l'évaluation de la végétation de la tourbière, et permet de constituer le changement climatique de la région. Cette végétation dépend aussi l'impact de l'homme au cours de temps. De plus la palynologie permet de corréliser entre les différents sondages (01W/01b, 06W) de cette étude. A partir de cette végétation, couplée avec les datations radiocarbone, on peut faire une datation et une corrélation relative précise des échantillons en utilisant la zonation palynologique (Table.6). Après divers filtrages, traitements chimiques et rinçages, les pollens sont étudiés et comptés au microscope. Cette zonation a été interprétée par Maurice Streeel (PPM, Ulg).

La zonation pollinique a été établie en comparant directement le 01W et le 06W, soit les deux monolithes les plus complets du point de vue datation et densité des échantillons étudié. La zonation est basée sur les valeurs relatives des pourcentages de six pollens d'arbres (*Alnus*, *Betula*, *Corylus*, *Carpinus*, *Fagus* et *Quercus*) et sur les valeurs relatives des pollens d'herbacées d'origine extérieure à la tourbière comme les poacées, céréales, *Plantago*, *Rumex* et des pollens d'herbacées locaux liés à la végétation de la tourbière elle-même comme les Cypéraceae, *Calluna* et les autres Ericaceae.

En comparant les pollens forestiers et herbacés entre eux, il est possible de proposer une zonation générale des profils reprenant les variations des pourcentages des pollens. Six zones ont été définies pour les sondes 01W, 06W.

Histoire	zone	Intervalle d'âges 01W/b	01W/b	06W
Période Moderne	Xd4	2008- 2005AD	5,2cm	
	Xd3	2004- 2000AD	4,5cm	3,8cm
	Xd2	1998- 1996AD	2,7cm	1,1cm
	Xd1	1995- 1965AD	6,3cm	6,1cm
Révolution industrielle	Xc	1953- 1788AD	6,4cm	9,2cm
Renaissance	Xb	1780- 1566AD	9,0cm	14,3cm
Moyen Age	Xa	1520- 1062AD	21,0cm	16,0cm
MWP Art carolingien	IXe	1039- 648AD	18,7cm	36,3cm
DACD période Mérovingian	IXd	635- 533AD	16,5cm	12,6cm ?
DACD période Mérovingian - Romane	IXc	529- 272AD	20,9cm	-
Période Romaine	IXb	248AD- ?	22,8cm?	-

Tableau 6 : Corrélation montrant l'épaisseur et l'histoire de chaque zone dans les quatre sondages étudiés.

## 4 .RÉSULTATS ET INTERPRÉTATION

---

### 4.1. Datation- taux de sédimentation

---

Les âges des niveaux supérieurs des tourbières W01, W06, ont été calculés sur base des désintégrations du  $^{210}\text{Pb}$  en utilisant le modèle de CRS (*Appleby, 2001*). Les limites de cette méthode ne permettent pas de dater les échantillons en dessous de 22 cm dans la carotte W01, et de 32 cm de la carotte W06 (Tableau 7, 8). La tourbière de la carotte W01 s'échelonne de 2008 AD (2006-2010) à 1857 AD (1850-1864) sur 22,3 cm, et celle de la carotte W06 de 2007 (2003-2011) à 1449 AD sur 32 cm. Neuf échantillons dans le carotte W01 ont été datés par la méthode de datation  $^{14}\text{C}$ . Par ailleurs, cinquante datations ont été mesurées dans le carotte W06 (Tableau 7, 8).

L'ensemble des datations  $^{14}\text{C}$  et  $^{210}\text{Pb}$  du sondage 01W ont ensuite été modélisés en fonction de la profondeur afin d'une part de générer un intervalle d'âge pour chaque échantillons (et ainsi fournir la possibilité de représenter les paramètres en fonction de l'âge en non de la profondeur) et d'autre part pour minimiser les intervalles d'âges. Cette modélisation a été effectuée par *Natalia Piotrowska* (GADAM Centre of Excellence, Univ. Gliwice, Pologne) en utilisant le programme Oxcal 4.1.1 (*Bronk Ramsey, 2001; 2009*) et la démarche du General Additive Model (*Heedegard et al. 2005*) permettant de coupler les datations radiocarbone aux datations  $^{210}\text{Pb}$ . Il en résulte une courbe enveloppe représentée à la figure 12. Cette courbe prend en compte l'incertitude sur l'âge à une profondeur donnée. De cette courbe, il est donc possible de générer un âge pour chaque échantillon.

Le taux d'accumulation de la tourbe a varié en fonction des conditions climatiques et des apports en nutriments. Différents indices (pollens, poussière atmosphérique, ...etc.) de ces variations peuvent être observés par l'analyse des différentes couches de la tourbière. Le taux de sédimentation est calculé à partir de la relation suivante :

$$T_{\text{sédim}} (\text{mm/an}) = \text{profondeur (mm)} / \text{âge du } ^{210}\text{Pb ou } ^{14}\text{C (an)}.$$

Les taux de sédimentation obtenus des deux carottes W01, W06 sont généralement  $< 2 \text{ mm.an}^{-1}$  de la base des sondages jusqu'à 17,3 dans W01, et à 16,3cm dans W06. Les taux augmentent ensuite pour atteindre leurs maximums au sommet des profiles (Table 7, 8).

Dans la carotte W01, le taux d'accumulation augment légèrement de la base jusqu'à 84,2 cm de profondeur pour atteindre  $2 \text{ mm.an}^{-1}$ , le taux ensuite diminue jusqu'à 21,8 cm (1850-1864AD) pour arriver à  $0,2 \text{ mm.an}^{-1}$ . Enfin, les valeurs augmentent, et arrivent leur maximum à la surface de la tour-

be  $15,5 \text{ mm.an}^{-1}$  (2008-2011AD). Le taux d'accumulation de la carotte W06 présente un moyen de  $0,7 \text{ mm.an}^{-1}$  de 97,9 à 17,5 cm, les taux favorisent une augmentation importante jusqu'au sommet de la carotte, où les valeurs atteignent  $6,5 \text{ mm.an}^{-1}$  à 3,8 cm (1999-2005AD). On remarque que la tourbière de W01 croît plus rapidement que celle de la carotte W06 sur les dernières 15 cm.

La vitesse d'accumulation de la tourbe peut être aussi estimée à partir des concentrations des pollens (nombre de spécimens de pollen par unité de volume), en respectant que la quantité de pollens déposés doit rester constante en fonction du temps tout au long du profil. Si le taux d'accumulation est faible, donc les pollens ont le temps de se déposer et deviennent plus nombreux.

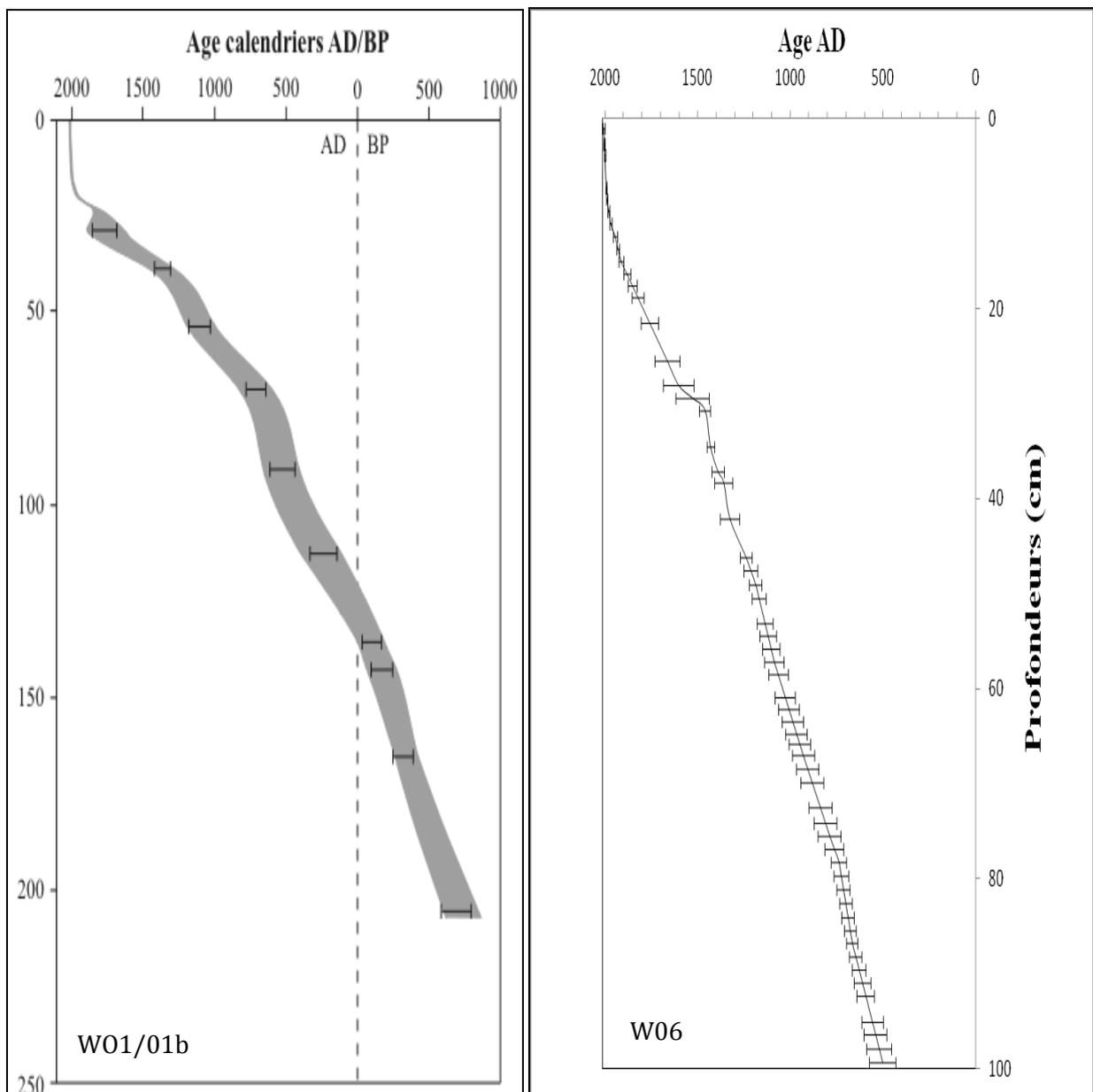


Figure 12: Modèle âge profondeur du  $^{210}\text{Pb}$  couplé au  $^{14}\text{C}$  dans les sondages 01W/01b et 06W (établie par F. De Vleeschouwer en collaboration avec N. Piotrowska).

sondage	Prof. (cm)	max âge AD/BP	min âge AD/BP	Certitude	taux accumulation (mm/an)
MIS-08-01W	0	2010	2006	1	-
MIS-08-01W	2,2	2011	2003	2	15,50
MIS-08-01W	3,8	2010	2002	2	10,86
MIS-08-01W	4,7	2009	2001	2	8,80
MIS-08-01W	5,6	2008	2000	2	9,19
MIS-08-01W	6,5	2007	1999	2	8,82
MIS-08-01W	7,4	2006	1998	2	9,20
MIS-08-01W	8,3	2005	1997	2	8,72
MIS-08-01W	9,2	2004	1996	2	5,96
MIS-08-01W	10,1	2002	1994	2	6,06
MIS-08-01W	11	2001	1993	2	9,17
MIS-08-01W	11,9	2000	1992	2	9,00
MIS-08-01W	12,8	1999	1991	2	8,78
MIS-08-01W	13,7	1998	1990	2	4,33
MIS-08-01W	14,6	1995	1987	2	2,51
MIS-08-01W	15,5	1991	1983	2	1,76
MIS-08-01W	16,4	1984	1976	2	1,27
MIS-08-01W	17,3	1977	1969	2	1,19
MIS-08-01W	18,2	1969	1961	2	0,93
MIS-08-01W	19,1	1957	1949	2	0,62
MIS-08-01W	20	1941	1932	2	0,34
MIS-08-01W	20,9	1907	1895	3	0,23
MIS-08-01W	21,8	1864	1850	3	0,23
MIS-08-01W	28,6	1875	1672	30	0,49
MIS-08-01W	38,6	1472	1299	30	0,28
MIS-08-01W	53,6	1195	999	35	0,57
MIS-08-01W	69,9	856	628	35	0,56
MIS-08-01W	90,8	639	440	30	1,48
MIS-08-01b	112,7	337 BP	135 BP	30	0,63
MIS-08-01b	135,5	40BP	184BP	30	0,84
MIS-08-01b	153,2	204BP	392BP	35	1,33
MIS-08-01b	175,9	166BP	377BP	35	1,15
MIS-08-01b	205,5	539BP	798BP	35	-

Tableau 7: taux d'accumulation dans le sondage 01W/01b obtenus grâce au  $^{210}\text{Pb}$  couplé au  $^{14}\text{C}$ .

Sondage	Prof. (cm)	Min âge AD	Max âge AD	Taux accumulation (mm/an)	Sondage	Prof. (cm)	Min âge AD	Max âge AD	Taux accumulation (mm/an)
06W	0,97	2003	2011	-	06W	50,49	1133	1206	0,81
06W	2,64	2000	2007	5,60	06W	51,81	1114	1193	0,81
06W	3,80	1999	2005	6,47	06W	53,12	1095	1180	0,81
06W	4,86	1997	2004	5,88	06W	54,43	1076	1166	0,81
06W	5,98	1994	2002	3,89	06W	55,80	1056	1152	0,81
06W	7,19	1990	1998	2,96	06W	57,21	1036	1138	0,71
06W	8,45	1985	1994	1,77	06W	58,52	1014	1118	0,63
06W	9,72	1975	1985	1,26	06W	59,69	994	1101	0,63
06W	11,03	1964	1974	0,78	06W	60,90	974	1083	0,63
06W	12,34	1935	1957	0,68	06W	62,17	952	1064	0,63
06W	13,66	1923	1938	0,80	06W	63,48	930	1044	0,63
06W	15,02	1901	1925	0,55	06W	64,74	909	1026	0,63
06W	16,34	1862	1901	0,42	06W	65,81	891	1010	0,63
06W	17,55	1827	1879	0,42	06W	67,02	871	992	0,61
06W	18,81	1790	1855	0,42	06W	68,43	847	968	0,60
06W	20,18	1750	1830	0,42	06W	69,85	823	945	0,60
06W	21,49	1712	1806	0,42	06W	71,11	802	924	0,60
06W	22,85	1672	1781	0,42	06W	72,53	778	900	0,60
06W	24,22	1632	1756	0,42	06W	74,14	750	873	0,60
06W	25,48	1596	1733	0,42	06W	75,50	727	851	0,57
06W	26,75	1559	1710	0,42	06W	76,87	713	815	0,55
06W	28,06	1521	1686	0,25	06W	78,28	698	779	0,75
06W	29,37	1440	1620	0,18	06W	79,69	688	765	1,18
06W	30,69	1431	1491	0,33	06W	81,16	677	751	1,19
06W	32,00	1423	1475	1,13	06W	82,62	667	737	1,19
06W	33,26	1416	1460	1,44	06W	84,08	656	722	1,19
06W	34,53	1411	1452	1,98	06W	85,45	646	709	1,19
06W	35,84	1406	1444	0,65	06W	86,81	637	696	0,93
06W	37,11	1358	1425	0,38	06W	88,18	614	683	0,77
06W	38,32	1312	1408	0,50	06W	89,59	591	669	0,77
06W	39,58	1293	1391	1,00	06W	91,00	568	656	0,77
06W	40,85	1284	1385	1,60	06W	92,32	546	643	0,77
06W	42,11	1274	1379	1,29	06W	93,73	523	629	0,77
06W	43,42	1262	1367	0,54	06W	95,09	501	616	0,77
06W	44,84	1233	1319	0,37	06W	96,41	479	603	0,77
06W	46,20	1206	1273	0,44	06W	97,87	455	589	0,77
06W	47,56	1176	1252	0,55	06W	99,39	431	575	-
06W	49,08	1154	1221	-	-	-	-	--	-

Tableau 8 : taux d'accumulation dans le sondage 06W obtenus grâce au  $^{210}\text{Pb}$  couplé au  $^{14}\text{C}$ .

## 4.2. Densité – Teneur en eau

---

Les mesures des teneurs en eau constituent une étape nécessaire au calcul de densité des échantillons. Ces mesures représentent le degré de compaction de la tourbière.

Pour le sondage W01, la gamme de variations des teneurs en eau (Fig.13A) s'échelonne de 86% (30,6 cm de profondeur) à 96% (vers 168,3 cm). Ces valeurs augmentent de la base de la carotte jusqu'à 168,3 cm. Ensuite, les valeurs descendent jusqu'à 53,6 cm (89%). La teneur en eau remonte jusqu'à 95 % à 48,6 cm, et elles oscillent ensuite pour atteindre à 88% sur profondeur 15,5 cm, pour enfin remonter en arrivant jusqu'à 95% à 6,5 cm.

La gamme de variation des densités (Fig.13B) varie de  $0,023\text{g.cm}^{-3}$  (à 2,2 cm de profondeur) à  $0,190\text{g.cm}^{-3}$  (à 19,1cm). Les valeurs remontent de la base le profil jusqu'à 19,1cm (respectivement  $0,044, 0,190\text{g.cm}^{-3}$ ), elles oscillent ensuite pour atteindre  $0,023\text{g.cm}^{-3}$  à la surface le profile.

Les valeurs de teneurs en eau de la carotte W06 (Fig.14A) s'échelonnent de 87%( vers 72,5, 55,8, 51,8 cm) à 74% (4,86cm). La gamme de variation des densités (Fig.14B) varie de  $0,154\text{g.cm}^{-3}$  (13,33cm) à  $0,019\text{g.cm}^{-3}$  (2,64 cm). Les valeurs augmentent depuis la base de la carotte (99,4 cm) jusqu'à 13,33 cm où la densité atteint  $0,154\text{g.cm}^{-3}$ , elles baissent ensuite pour atteindre  $0,015\text{g.cm}^{-3}$  à 4,86 cm.

La comparaison entre les deux profils de densités montre que la densité de la carotte W01 est plus élevée que celle de la carotte W06. Cette variation entre les deux sondages dépend du couvert végétal en surface, du degré de décomposition, et des apports en poussière atmosphérique.

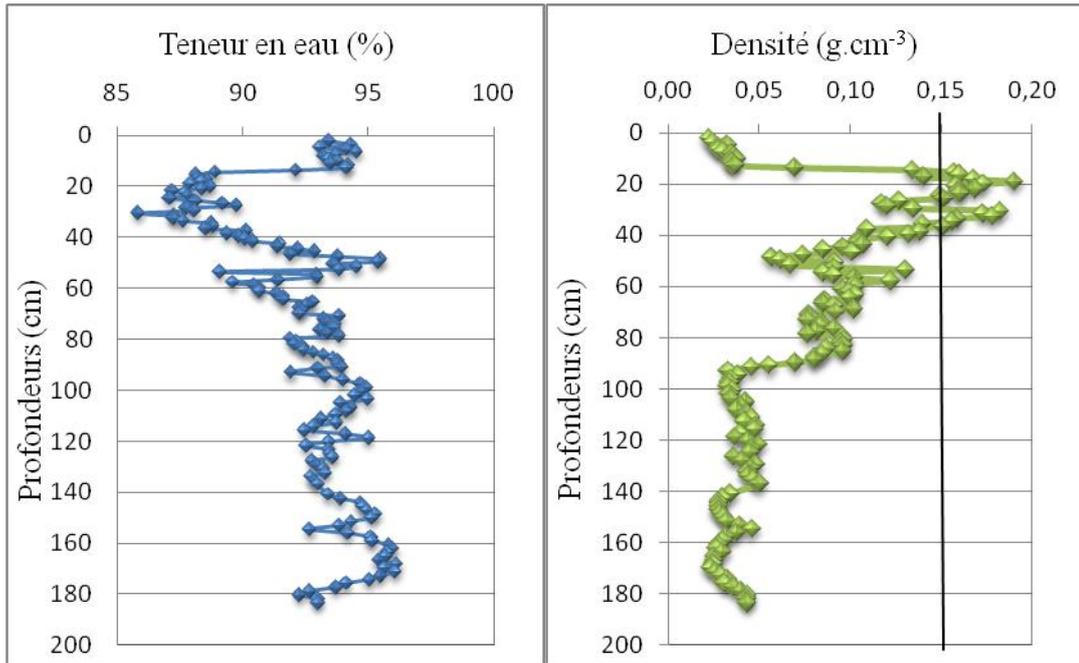


Figure 13.A et B : Les densités et les teneurs en eau des échantillons de la carotte 01W/01b.

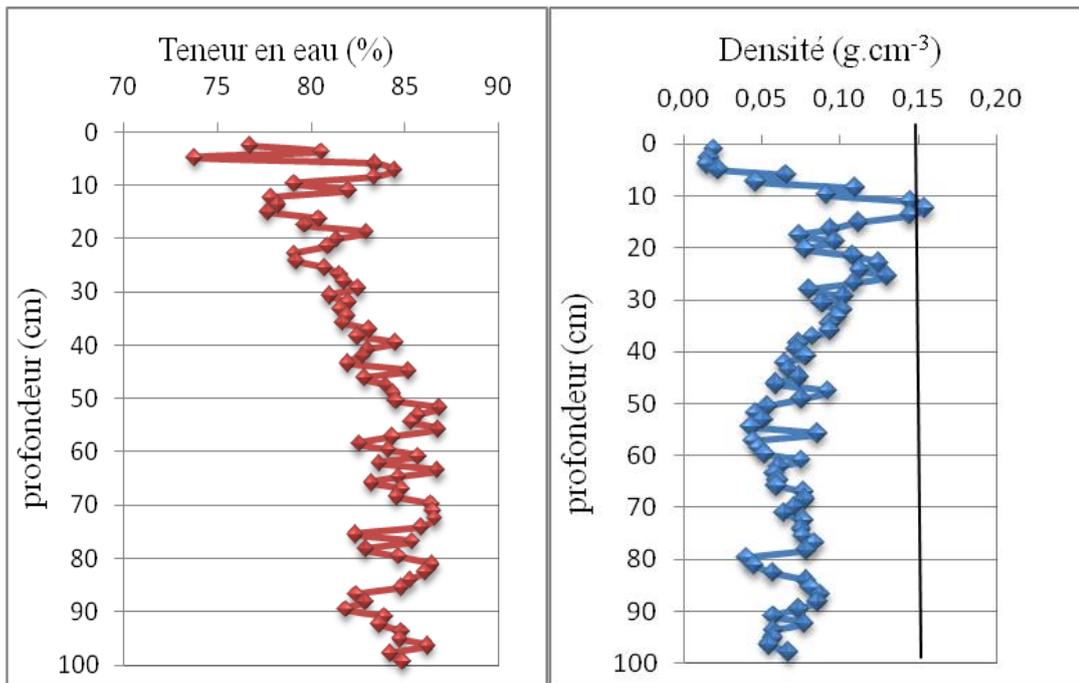


Figure 14.A et B: Les densités et les teneurs en eau des échantillons de la carotte 06W.

### 4.3. Résultat d'analyse ICP-MS

---

Dans la carotte 01W/01b, 97 échantillons ont été mesurés à l'aide d'un ICP-MS (spectromètre de masse à source de plasma induit), ces échantillons ont fait l'objet d'une analyse géochimique élémentaire. Entre 0 et 26,6 cm les échantillons ont tous été analysés, ensuite entre 26,6 et 183,5 cm, 1 sur 2 a été analysé (Annexe 1, 2).

---

#### 4.3.1. LES ÉLÉMENTS MAJEURS

---

Les concentrations en Si, Al, et Ti présentent des variations similaires (Fig.15). Les concentrations augmentent de la base (respectivement 882, 738, 53 $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), à 19,1-17,3 cm, (Respectivement 8155, 3422, 297  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ). Entre 18 cm et la surface de la tourbière, les concentrations chutent à 508, 156, 113  $\mu\text{g.g}^{-1}$  (respectivement). Ces variations des concentrations dessinent plusieurs pics importants (Fig.15). Ces trois éléments ont considérés comme éléments immobiles dans les tourbières. Leurs tendances dépendent la vitesse de croissance de la tourbière. En effet, pendant une période de diminution de taux d'accumulation de tourbière, les particules minérales ont le temps de se déposer et leur teneur augmente. Ces tendances sont en accord avec le taux d'accumulation calculé (Tableau.7), qui varie entre 0,3 et 3  $\text{mm.an}^{-1}$  de la base de la carotte 01W/01b à 17 cm. Ensuite, le taux augmente jusqu'à la surface (5-15  $\text{mm.an}^{-1}$ ).

Les concentrations du Mg montrent une diminution depuis la base (991  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) jusqu'à 19 cm (328  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), suivie d'une augmentation jusqu'à la surface (542  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ). Les valeurs du Ca les plus fortes se trouvent dans la couche supérieure de la colonne entre 19 cm (1735  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) et la surface (3048  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), tandis que son concentration est relativement faible et constante en dessous de 19 cm de profondeur, (de 965 à 2263  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ).

Malgré quelques irrégularités, les concentrations en Mn et Fe présentent aussi des variations similaires. Les concentrations augmentent de la base (respectivement 1,7, 300  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) jusqu'à 15 cm, où il atteint une maximum concentration (respectivement 65, 5611  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), ensuite les concentrations diminuent en surface (59, 210 $\mu\text{g.g}^{-1}$ ). Les valeurs des concentrations en Na et K présentent des variations similaires (Fig. 16). Ces valeurs de Na oscillent entre 70 et 977  $\mu\text{g.g}^{-1}$ , et celles de K entre 13 et 2746  $\mu\text{g.g}^{-1}$ .

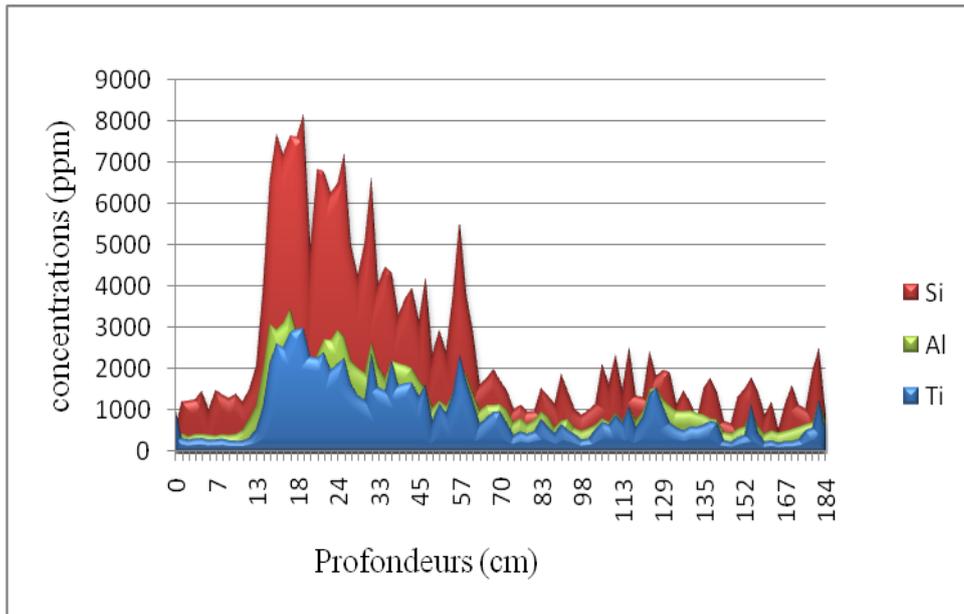


Figure 15: Profil de concentrations Al, Ti, et Si dans le 01W/01b.

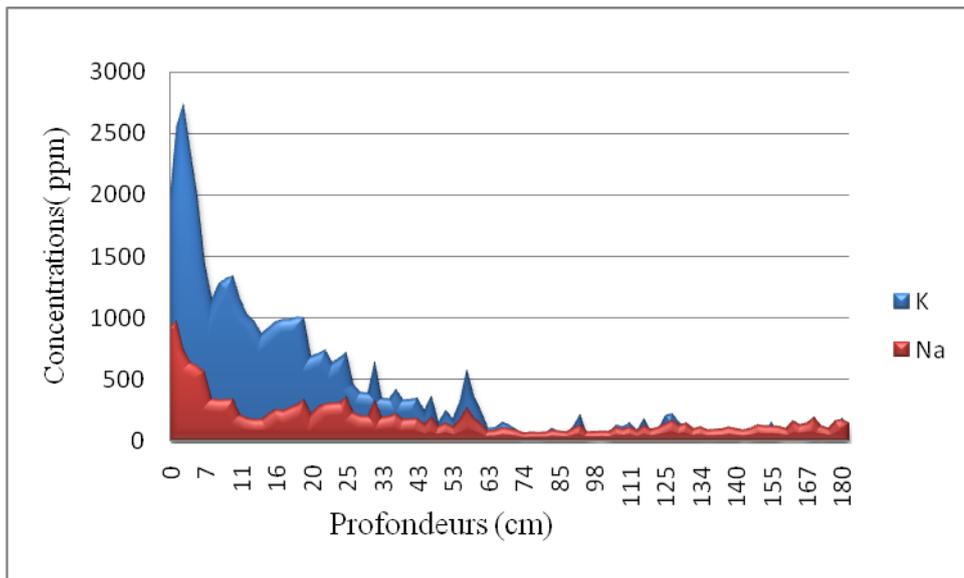


Figure 16 : Profil de concentrations K, Na dans le sondage 01W/01b.

---

#### 4.3.2. LES ÉLÉMENTS TRACES

---

Les profils des éléments en trace métalliques (ETM) sont assez similaires au long de la carotte 01W/01b mais les maximums concentrations ne sont pas toujours observés sur la même profondeur. Malgré quelques irrégularités, les concentrations des éléments traces montrent une augmentation générale depuis l'échantillon le plus profond vers celui situé le plus près de la surface.

Les concentrations en Sc, Sr, et Zr présentent des variations assez identiques au long de le

carotte W01 (Fig .17). Les valeurs augmentent de la base à 19cm de profondeur pour le Sr, Zr, et à 14,1 cm pour le Sc. Ensuite les valeurs des concentrations diminuent en arrivant aux valeurs faibles à la surface par rapport à celles de la base (respectivement 0,1, 4,1, 0,4  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ). Ces variations sont simulées avec celles des éléments majeurs (Ti, Al, et Si).

Les valeurs de Ni oscillent entre 0,8 et 2,7  $\mu\text{g.g}^{-1}$  depuis la base jusqu'à 24,6 cm (Annexe 2). A partir de 24,6 cm, les valeurs augmentent jusqu'à 17,3 cm qui atteint au maximum concentration (10,64  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), puis ils diminuent jusqu'à la surface de la colonne.

Les valeurs de Zn se situent et varient entre 2,7 et 301  $\mu\text{g.g}^{-1}$ . A partir de 58,9 cm, le Zn augmente fortement et continuellement jusqu'à 28,6 cm où il atteint 301  $\mu\text{g.g}^{-1}$ . Les valeurs redescendent jusqu'à la surface de la tourbière. Deux grands pics apparaissent à 28,6 cm, et 11,9 cm.

Les valeurs de Pb augmentent de la base jusqu'à 132,4 cm (64,45  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), ils descendent ensuite jusqu'à 87,5 cm (1  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ). A partir de 85,3 cm, les valeurs remontent et atteignent au maximum concentration 662  $\mu\text{g.g}^{-1}$  dans l'échantillon 21,8 cm. Ensuite ils redescendent jusqu'à la surface (5,3  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ). Il n'y a pas beaucoup de variation dans la distribution verticale de Cu du bas de la carotte 01b à 34,6cm, mais les valeurs ont commencé à augmenter à partir de 30cm de profondeur vers la couche de surface. Les valeurs maximales ont été atteintes Cu à 18,2cm.

Globalement les concentrations des éléments majeurs et traces restent stables dans la partie inférieure de la carotte puis augmentent progressivement à partir de ~70-80 cm de profondeur, pour atteindre un maximum de concentration entre 17 et 21 cm. Ensuite les concentrations chutent de façon significative. Cette diminution brutale des concentrations coïncide avec une diminution d'un facteur 10 de la densité de la tourbe. La partie supérieure de la carotte se caractérise par des sphaignes vivantes et/ou non dégradées, la limite Accrotelm/Catotelm se situe vers 16.9 cm. Ce profil caractérise tous les éléments généralement considérés comme immobiles dans la tourbe et non affectés par les processus chimiques ou biologiques (comme les éléments conservatifs Al, Ti, Sc et Zr). Seuls les concentrations de Na et K se distinguent par augmentation dans les 20 premiers cm de tourbe. En effet, ces deux éléments sont associés et trouvent leur origine dans la roche environnante (principalement des quartzites et des phyllades) et dans l'argile d'altération du socle. Leur présence dans la tourbe traduit un apport local par conjugaison du ruissellement, de la fluctuation de la nappe aquifère et de la reprise par les végétaux au début du développement de la tourbière (0-20 cm).

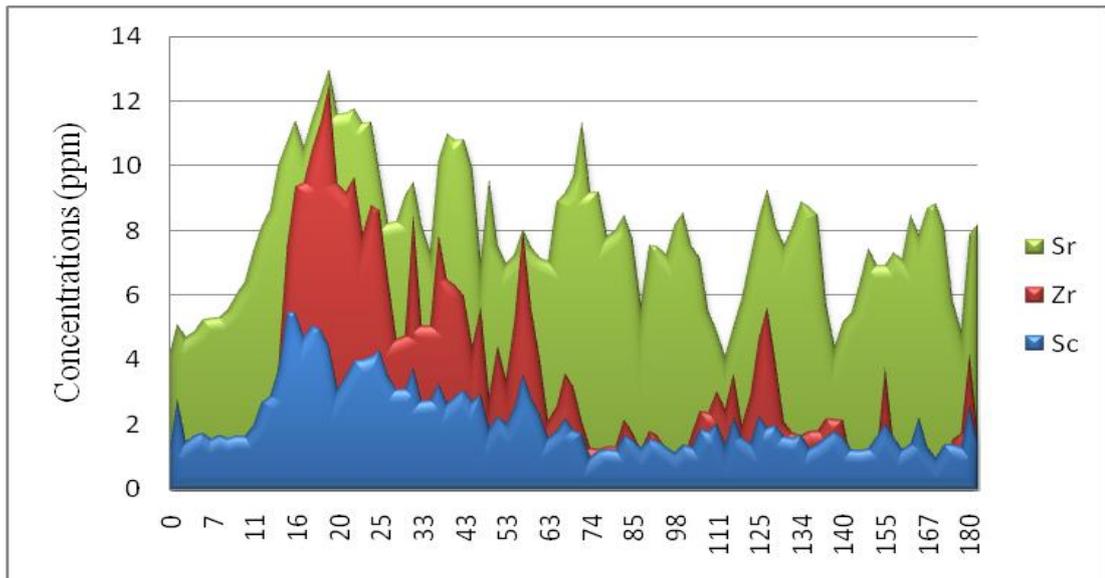


Figure 17: Profil de concentrations Sr, Zr, et Sc dans le sondage 01W/01b.

Afin de s'affranchir par exemple des variations de densité de la tourbe sur les valeurs de concentrations, nous avons normalisé leurs concentrations en les rapportant à celles d'un élément conservatif, en l'occurrence le Ti. Ce rapport a ensuite été comparé à sa valeur caractéristique pour la croûte continentale supérieure. Ce facteur d'enrichissement (FE) permet de définir des groupes d'éléments ayant des comportements similaires (Figure 18).

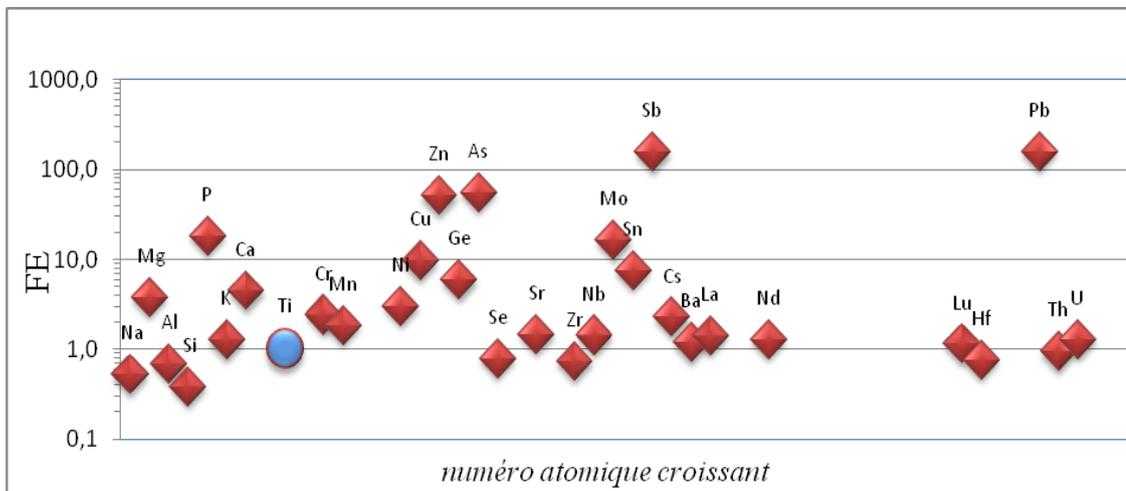


Figure 18: facteurs d'enrichissement (FE) pour les différents éléments dans la carotte 01W/01b par rapport à la moyenne de schiste. Ces facteurs d'enrichissement ont été calculés en utilisant le titane comme référence.

#### 4.4. Calcul du facteur d'enrichissement

---

On utilise le facteur d'enrichissement (FE) pour tenir compte des variations dans la quantité de concentration des éléments en traces métalliques sur les profils de la tourbière, et pour distinguer entre des apports d'origine anthropique de ceux d'origine naturelle (c'est-à-dire la croûte terrestre). Le FE indique la mesure de l'enrichissement des éléments dans la tourbe, par rapport à l'abondance de cet élément dans la croûte continentale supérieure de la Terre (UCC, Upper Continental Crust). En d'autres termes, si le facteur d'enrichissement est égal à 1, l'élément provient des sources naturelles, mais s'il est supérieur à 1, cela indique que cet élément en partie d'origine anthropique. Pour calculer le FE, on normalise les concentrations des éléments dans l'échantillon en utilisant un des éléments conservatifs qui sont de l'origine crustal, et qui subit le moins possible les impacts d'activités humaines. Les éléments conservatifs les plus utilisés sont les Sc, et le Ti (*shotyk et al., 1998 ; 2000 ; 2003*). Le zirconium peut nous servir aussi pour calculer le FE (*shotyk et al., 2000*). Le facteur d'enrichissement en métal calcule comme suit:

$$EF = ([M] / [X])_{\text{tourbe}} / ([M] / [X])_{\text{Crustal}}$$

Où  $[M]_{\text{tourbe}}$  la concentration totale de l'élément mesuré dans l'échantillon de tourbe,

$[X]_{\text{tourbe}}$  la concentration totale d'élément conservatif mesuré dans l'échantillon de tourbe,

$([M], [X])_{\text{Crustal}}$  l'abondance dans la croûte continentale supérieure.

Le Ti, Zr, Sc, et le Al ont été utilisés dans cet étude pour calculer FE du Pb au long de la carotte 01W. Leurs concentrations dans la croûte continentale supérieure sont 4100, 190, 13,6, 80400  $\mu\text{g.g}^{-1}$  (*MC Lennan, 2001*). L'abondance du titane varie entre 21 et 297 ppm, le zirconium entre 0,45 et 12,52  $\mu\text{g.g}^{-1}$ , le scandium entre 0,10 et 0,54  $\mu\text{g.g}^{-1}$ , et l'Aluminium varie entre 156 et 3422  $\mu\text{g.g}^{-1}$ .

Une comparaison entre les facteurs d'enrichissement calculés avec le Ti, Zr, Sc, et avec l'Al est présentée à la figure 19. Le FE du Plomb est légèrement différent selon l'élément de référence choisi, cependant les ordres de grandeur sont similaires :  $4 < FE_{\text{Ti}} < 1288$ ,  $5 < FE_{\text{Zr}} < 1864$ ,  $6,5 < FE_{\text{Sc}} < 1587,4$  et  $6,8 < FE_{\text{Al}} < 1640,2$ . Le FE en Pb dépasse des valeurs de 200 aux alentours de 132 cm, des valeurs élevées (pouvant dépasser 1000) sont atteintes ensuite dans les 30 premiers cm. Ces valeurs suggèrent que les apports en Pb dans la tourbière sont ponctuellement 100 à 1000 fois plus importants par rapport aux sources naturelles.

Les profils de facteur d'enrichissement de plomb (Fig.19) montrent deux périodes d'enrichissement, de (98BC-301BC) à (1BC-250AD) et de (1572AD-1811AD) jusqu'au présent, séparés par des valeurs plus faibles. Ces courbes des FE présentent des variations principales semblables indiquant aux périodes d'élévation du Pb, avec certaines petites différences.

Les éléments traces métalliques (ETM) présentent des profils d'évolution des FE similaires à celui du Pb (Fig.20). Ces facteurs témoignent du niveau important de contamination de la tourbière du Misten. La gamme de variation des FE des ETM indique que la composition moyen de la tourbe est nettement appauvri en Fe, Co, Ni, et Mn et enrichie en Cu, Zn, As, Sb, Mo, et Pb, par rapport à l'abondance crustale. Les enrichissements de ces métaux dans les tourbières sont attribués à des apports atmosphériques anthropiques.

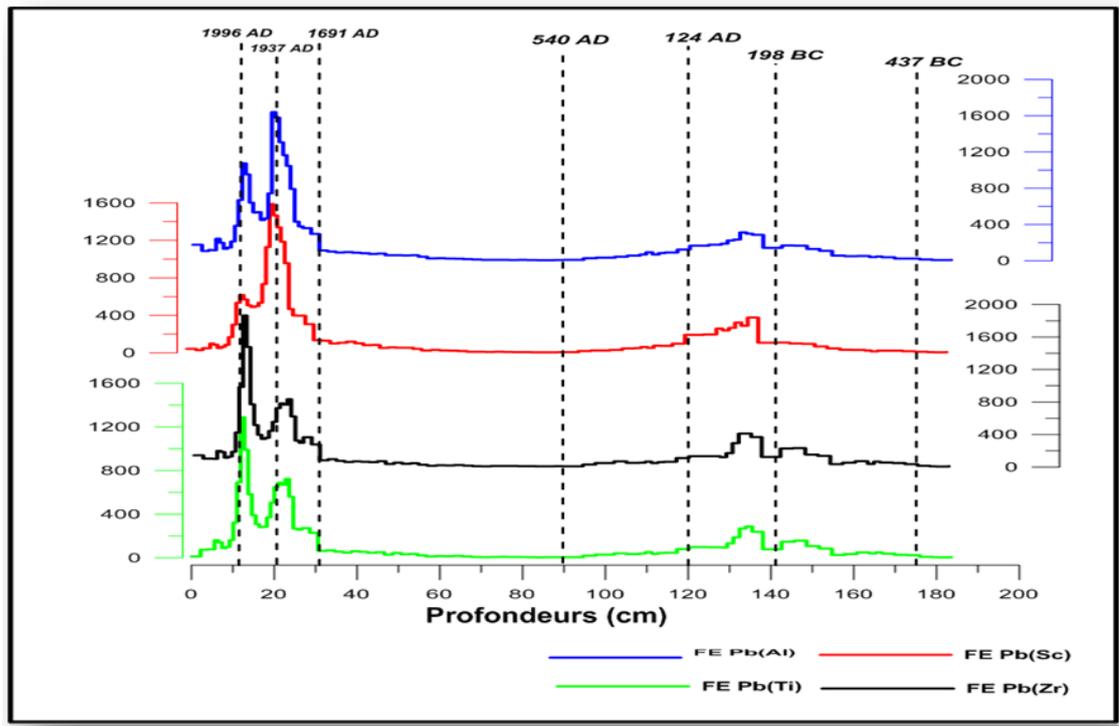


Figure 19: Facteur d'enrichissement de Plomb calculé en fonction des éléments conservatifs (Ti, Sc, Zr, Al).

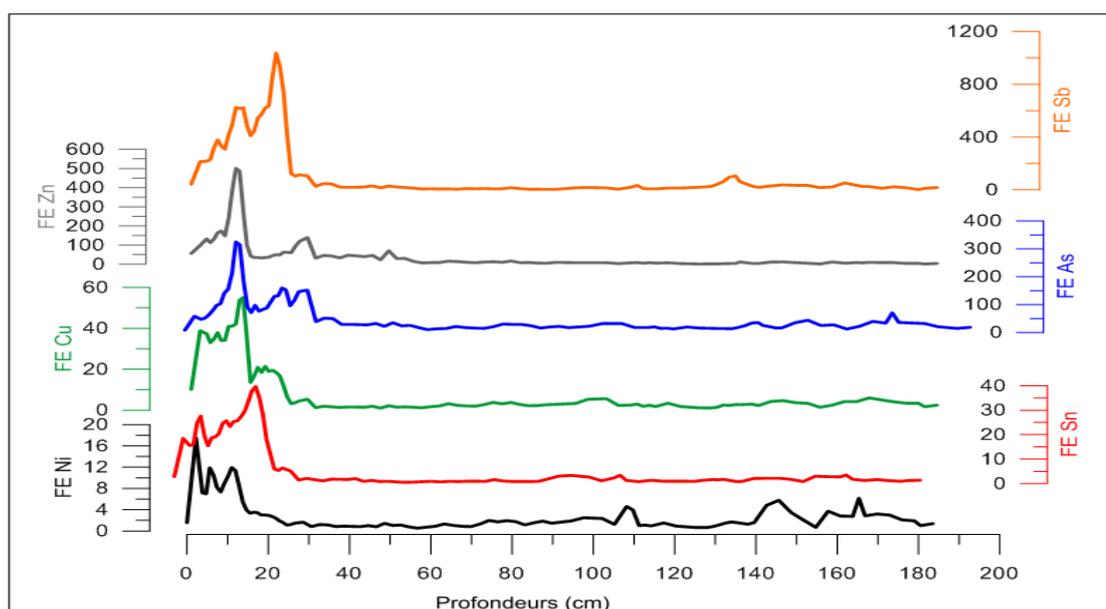


Figure 20: Facteur d'enrichissement des éléments en traces métalliques calculé en fonction du Ti.

#### 4.5. Distinguer entre Plomb naturelle et anthropique

---

Suit à l'utilisation des Ti, Zr, Sc, Al comme référence pour calculer le facteur d'enrichissement de Pb, les concentrations de plomb peuvent être séparées en fraction lithogène et anthropique. Nous avons d'abord calculé la contribution lithogène de Pb, ensuite calculé la contribution anthropique, en utilisant l'équation suivante (e.g. *Shotyk et al.*, 2001) :

$$[\text{Pb}]_{\text{lithogène}} = [\text{Ti}]_{\text{écha}} * (\text{Pb} / \text{Ti})_{\text{croûte}}$$

$$[\text{Pb}]_{\text{anthropique}} = [\text{Pb}]_{\text{total}} - [\text{Pb}]_{\text{lithogène}}$$

Afin d'examiner l'histoire de la pollution, nous avons calculé le flux total de Pb dans la carotte W01 en utilisant le calcul décrit par *Le Roux et al.* (2004) :

$$\text{AR} = 10 * [\text{E}] * \text{BD} * \text{GR}$$

Où AR ( $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$ ) est le flux de Pb dans la tourbe,

[E] est la concentration de Pb ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ),

BD est la densité de la tourbe ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ),

GR est le taux de croissance de la tourbe ( $\text{mm} \cdot \text{an}^{-1}$ ). En remplaçant la concentration en Pb total par la concentration en Pb anthropique, nous pouvons ainsi calculer le flux anthropique en Pb.

Les concentrations en plomb présentent trois pics importants. Le premier se trouve sur des profondeurs 132,4 cm ( $64 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ), et les deux autres se situent dans les couches supérieures du profil (14,6, 21,8cm), dans laquelle, la contribution de plomb augmente de façon progressive où il arrive au maximum de concentration en 1857(1850AD-1864AD), puis il décroît en arrivant au  $5,82 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$  en 2008(2006AD-2010AD). Les fortes concentrations de plomb au long des sondages W01, 01b sont surtout dûes aux activités humaines.

Les valeurs du flux total de Plomb (Fig.22) varient de  $0,05 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$  (370BC-560BC) à  $116,49 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$  en 1991(1987AD-1995AD). Les valeurs augmentent de la base de la carotte 01b jusqu'à 138,5 cm ( $2,7 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$ ), ils diminuent ensuite en arrivant à  $0,1 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$  (334AD-596AD). Au début du Moyen Âge, il était de 0,11 à  $0,13 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$ , mais à la fin du 12<sup>ème</sup> siècle, il augmente à  $1,7 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$ . Le flux ensuite légèrement remonté à partir du 14<sup>ème</sup> siècle, mais est resté inférieur de  $2 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$  avant le départ du 17<sup>ème</sup> siècle. À partir de 1691(1572AD-1811AD) soit (30,6 cm), le flux augmente, et il atteint un maximum de  $116 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$  en 1991(1987AD-1995AD). En fin le flux décroît vers la surface de la carotte W01 pour arriver à  $4,26 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$ . Le flux total de Pb suit l'évolution du FE en Pb, suggérant que l'essentiel du Pb est d'origine anthropique. Le flux anthropique explique effectivement les variations du flux total en Pb, le flux naturel restant négligeable avec des valeurs inférieures à  $0,3 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$ .

Le flux anthropique cumulé de Plomb montre des augmentations assez exponentielle de 30 cm jusqu'à la surface de la carotte 01W (de l'année 1691 AD vers le présent), avec un ralentissement au cours des 20 dernières années (Fig.22). Cette tendance démontre que 10% du Pb anthropique était déjà dans la tourbière au début de la période de moyen âge et 13% avant le début de la révolution industrielle. Le flux cumulé indique importance des apportes de Pb pendant la révolution industrielle.

Après l'introduction de l'essence au plomb, une grande partie du Pb anthropiques était déjà dans la tourbière. Ce flux cumulé indique que la réduction l'essence au plomb ne va certainement pas d'éliminer toute la pollution. En fait, beaucoup d'autres sources de Pb dans l'atmosphère sont également importants, et doivent également été réduit.

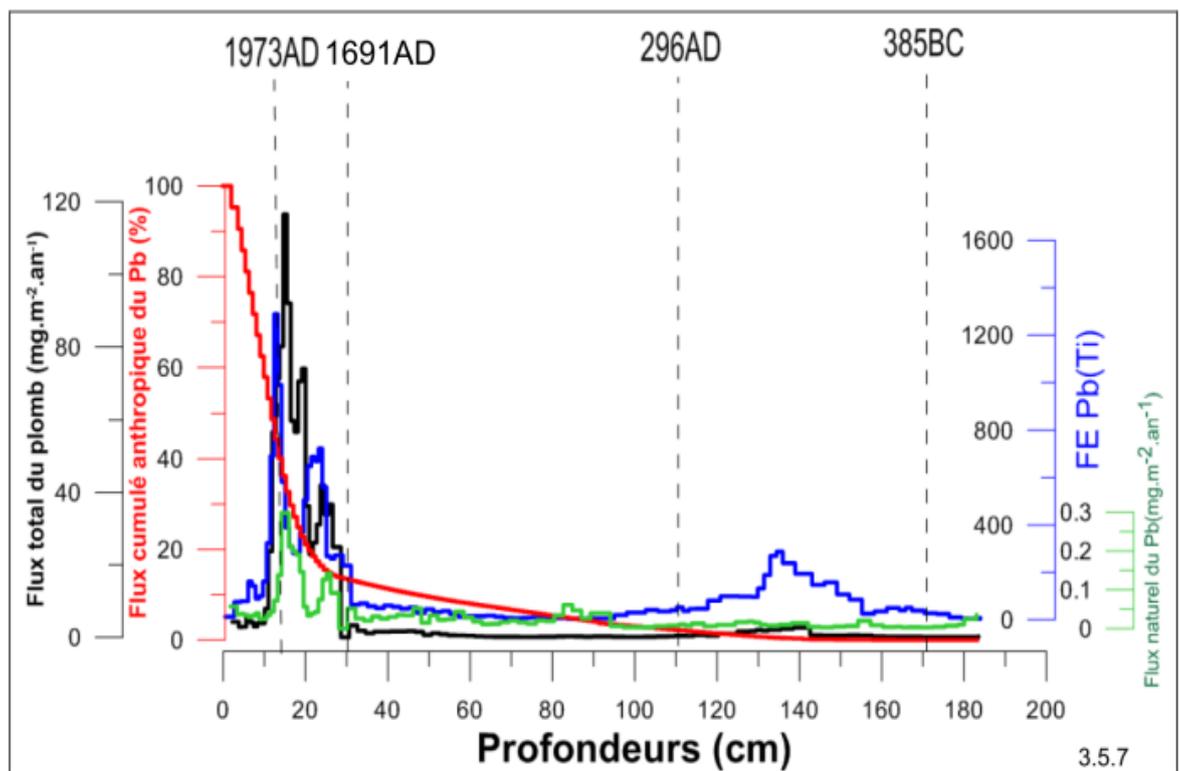


Figure 21: Flux cumulé anthropique, FE, flux total et naturel du Pb calculé suivant la relation proposée par le Roux et al (2004).

#### 4.6. Les isotopes du plomb

---

Trente échantillons de la carotte 01W/01b ont fait l'objet d'une analyse isotopique du plomb (Annexe 3). Ces échantillons ont été sélectionnés de manière à obtenir des données tout le long du profil 01W/01b et à caractériser les sources anthropiques du plomb.

Les valeurs des différents rapports isotopiques de plomb  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  et  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  montrent des profils très semblables avec des petites variations. Les valeurs montrent une décroissance régulière depuis la base jusqu'à 109,7 cm (Fig.21). Entre 109,7 cm et 83,1 cm, les valeurs varient peu. Les rapports isotopiques de plomb montrent des valeurs relativement stables de 78,7cm jusqu'à 30 cm de profondeur:  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} < 38,575$  ;  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} < 15,641$  ;  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} < 18,59$ . Supérieur à 30 cm de profondeur, les rapports isotopiques du Pb baissent vers un minimum de 17,3 cm de profondeur ( $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 37,704$ ;  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15,587$ ;  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 17,875$ ), ce qui correspond à 1973AD (1969-1977AD). Les rapports isotopiques augmentent finalement vers la surface ( $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38,076$ ;  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15,615$ ;  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18,197$ ).

Les mêmes tendances (valeurs stables durant le Moyen Age, valeurs moins radiogéniques pendant 1973-1987 par rapport aux périodes précédentes, et l'augmentation récente) ont également été observées dans les mêmes tourbières du Misten (Fig.27), mais sur différents carottes (*De Vleeschouwer et al., 2007*). La variation des rapports isotopiques du plomb en fonction de leur âge s'explique par un changement des apports et un changement des sources principales.

---

#### 4.6.1. PROFILS DES RAPPORTS ISOTOPIQUES DU PLOMB

---

Les isotopes  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  et  $^{208}\text{Pb}$ , sont des isotopes radiogéniques produits de manière continue dans le temps par la désintégration de parents radioactifs,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ , et  $^{232}\text{Th}$ , respectivement. Par contre le  $^{204}\text{Pb}$  est stable. Il n'est pas issu de la désintégration d'un parent radioactif. La teneur en  $^{204}\text{Pb}$  dans les minéraux n'a donc pas évolué depuis la formation de la terre.

La carotte 01W/01b de la tourbe représente environ 2500 ans de dépôts atmosphériques de Pb (Fig.22). Les rapports isotopiques décroissent de la base du sondage 01b jusqu'à 109,7 cm de profondeur (156-436AD) ce qui correspond à la période de l'Empire Romain (*Dumont, 1980; Gilot, 1997*). Les valeurs remontent ensuite en indiquant à la diminution de la pollution pendant la Période Post-Romaine. Les valeurs les plus radiogéniques pour les rapports  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , et  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  sont observées de l'an 569AD (447-692AD) à 698AD (583-814AD), ces valeurs sont amenées à représenter la composition isotopique anthropique de Pb (minerais allemands), fourni exclusivement par les poussières atmosphériques.

Bien que la composition isotopique de Pb ait été relativement stable autour de 1100AD à 1800AD. Au cours des deux derniers siècles, toutefois, les rapports isotopiques ont évolué vers la baisse reflétant la croissance importance de la contamination atmosphérique par le Pb. Cette disposition est interprétée par l'extraction des minerais belges qui sont bien documentées dans des textes historiques (*Dejonghe, 1998*). Durant cette période (la révolution industrielle) la combustion industrielle de charbon et de l'utilisation du plomb comme carburant des véhicules en Europe sont devenus des sources importantes de la pollution atmosphérique (*Reuer et Weiss, 2002*). Notamment, les valeurs isotopiques les moins radiogéniques ( $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}= 37,704$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=15,587$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=17,875$ , et  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}=1,147$ ) se situent sur une profondeur 18,7cm (1961-1969AD) sont liées à la prédominance de la combustion du charbon pendant cette période. Après les années 1970 les rapports isotopiques deviennent à nouveau plus radiogéniques ( $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=38,005$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=15,636$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=18,291$ , et  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}=1,169$ , ce qui indique l'élimination de l'essence.

Après la suppression des essences plombées, les signatures isotopiques ne retournent pas à des valeurs naturelles.

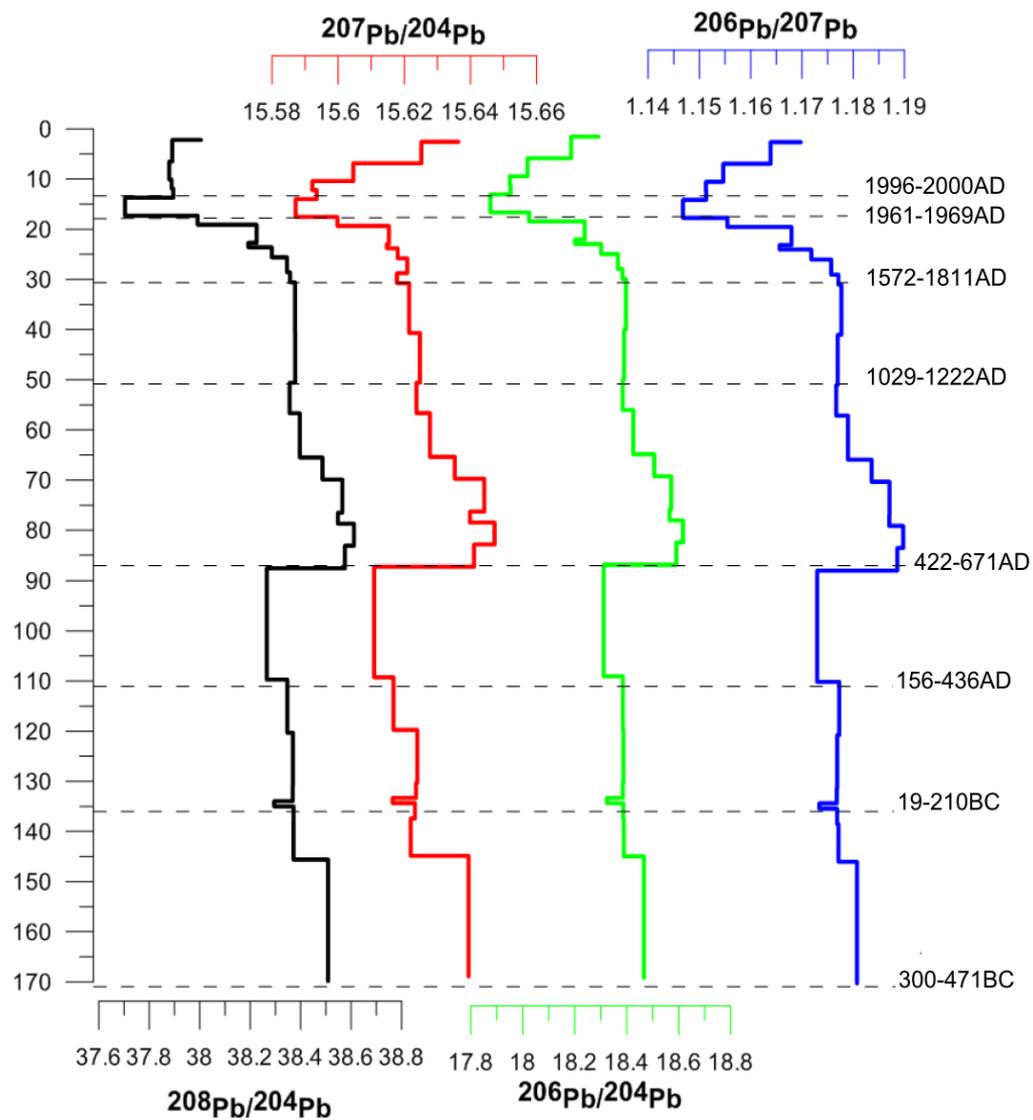


Figure 22 : Évolution des signatures isotopiques du Pb en fonction de la profondeur. Chaque date correspond à la ligne pointée indiquant le début des différentes périodes historiques de la pollution.

#### 4.6.2. DIAGRAMMES ISOTOPIQUES BINAIRES

Les rapports isotopiques du Pb permettent de retracer les sources potentielles de Pb. Les sources naturelles et anthropiques du plomb caractérisées par des rapports isotopiques différents (Reuer, 2002). Par exemple les valeurs des rapports isotopiques  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  de la croûte continentale supérieure (naturelles) est 2,062, 1,206 (Millot et al. 2004), et celles des aérosols Bénélux qui dû à la pollution industrielle 2,116, 1,145 (Bollhofer et Rosman, 2001). En utilisant le diagramme binaire ( $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  en fonction de  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ), on peut caractériser la contribution relative des sources principales du plomb.

L'interprétation des signatures isotopiques se base sur la comparaison des signatures mesurées avec les données de la littérature concernant les sources régionales de Pb (Table 9). Les valeurs isotopiques de la source naturelle sont représentées dans ce travail par la valeur de la croûte continentale supérieure<sup>(1)</sup> issue de Millot et al. (2004); celles des minerais belges<sup>(2)</sup> de Cauet et al. (1982), et celles des gisements Pb-Zn du synclinorium de Verviers<sup>(3)</sup> de Dejonghe (1998) qui font une partie des minerais belges mais ils ont des valeurs isotopiques spécifiques, et des minerais allemands<sup>(4)</sup> de Doe et Rohrbough (1977) celles des aérosols anthropiques sont définis en fonction des aérosols du Bénélux<sup>(5)</sup> de Bollhöfer et Rosman (2001)

Origins	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	Référence
1.Croûte continental supérieure	1,206	2,062	Millot et et. 2004
2.Minerais belges	1,167 – 1,187	2,075 – 2,108	Cauet et al. 1982
3.Gisements de Verviers	1,175– 1,180	2,084 – 2,093	Dejonghe, 1998
4. Minerais allemandes	1,149–1,189	2,056 – 2,112	Doe et Rohrbough, 1977
5.Aérosol Bénélux	1,145	2,116	Bollhofer et Rosman,2001

Tableau 9 : Rapports isotopiques du Plomb des sources régionales potentielles.

Dans le diagramme binaire ( $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  normalisé en fonction  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ), les échantillons de la carotte W01 définissent une tendance linéaire (Fig.23). Cette tendance permet d'identifier au moins deux sources contribuant à la signature isotopique du Pb :

1. une source naturelle issue de l'érosion des sols pouvant être représentée par la composition moyenne de la croûte continentale supérieure ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,206$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2.062$  ; Millot et al., 2004) ;
2. une source anthropique correspondant à la signature des aérosols récents mesurés au niveau du Bénélux ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,145$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2.116$  ; Bollhöfer et Rosman ,2001).

En effet, la distribution entre les deux pôles passe par l'intermédiaire de minerais belges et allemands, mais il ne suit pas l'ordre stratigraphique. Les échantillons situés entre 385BC (300BC-471BC) et 124AD (1BC-250AD), et celles qui se trouvent entre 793AD (681-904AD) et 1748AD (1616-1877AD) ont compris dans le domaine des gisements Pb-Zn du synclinorium de Verviers. Les échantillons qui se trouvent sur profondeur de 83 à 87cm de la carotte 01W soit de 541AD (422AD-671AD) à 596AD (447-692AD), et celles qui situés proche de la surface (de 14,2 à 1,1cm) présentent des valeurs situés dans le domaine des minerais allemands. L'échantillon situé dans la partie supérieure de la colonne (1969-1977AD) présente le rapport isotopique la plus proche des valeurs ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,147$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2,109$ ) des aérosols du Bénélux. Par ailleurs les restes des échantillons présentent des signatures isotopiques peuvent être considérer comme celle des minerais belges et allemands ensemble. Cela peut être aussi des mélanges de sources d'où l'intérêt de considérer un autre isotope.

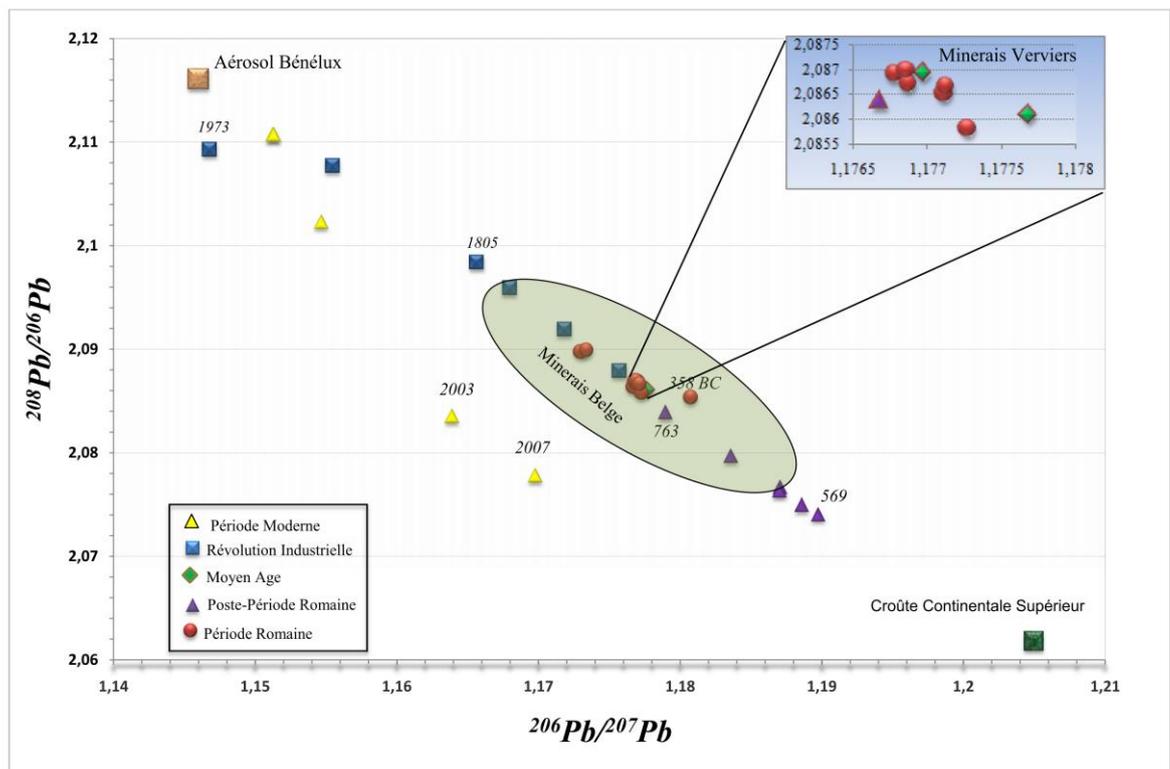


Figure 23: la distribution des échantillons par rapport aux leurs compositions isotopiques entre le pôle de la croûte continentale supérieure et le pôle d'aérosol Bénélux.

Cependant si on reporte le rapport isotopique  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  en fonction de l'inverse des concentrations en Pb, ou du  $\text{La}/\text{Pb}$ , (Fernandez et al., 2008 ; Mona et al., 2004), on constate que les différentes périodes d'enrichissement en Pb (Période Romaine, Post Période Romaine, Révolution Industrielle) se caractérisent par des signatures isotopiques distinctes (Fig.24).

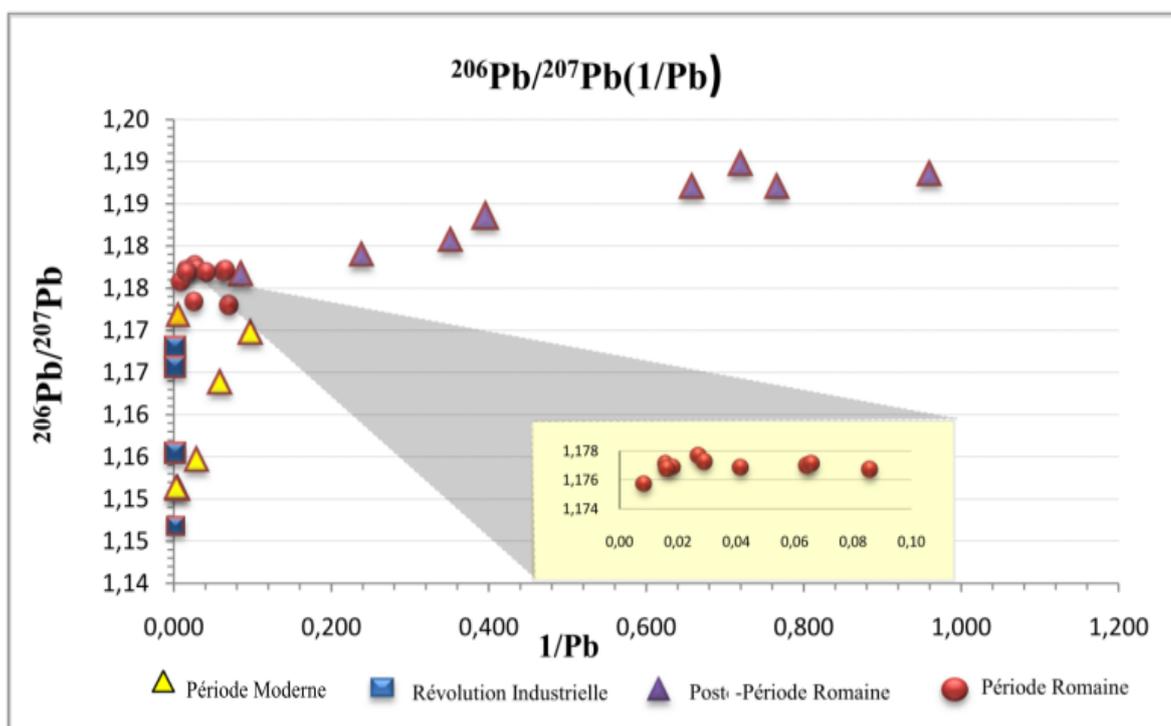


Figure 24: Diagramme binaire  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  en fonction de l'inverse des concentrations en Pb.

En effet, les échantillons les plus récents (de 19 à 2 cm) ne se disposent pas selon la droite de mélange comprise entre les deux domaines identifiés (la croûte continentale supérieure, aérosols Béné-lux ; Fig.23). Leurs signatures isotopiques du plomb ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ) varient de 1,147 à 1,169 et s'alignent selon une seconde tendance linéaire. Cette observation a déjà été mentionnée dans la littérature (Véron et al., 1999 ; Cloquet et al., 2006). Cette tendance ne peut s'expliquer par la contribution des essences plombées. Pour l'expliquer, nous avons reporté les différentes valeurs d'autres sources anthropiques riches en plomb (Fig.25). Notons que les aérosols actuels sont le résultat d'exploitations de minerais et des activités industrielles européennes. Les signatures isotopiques en surface prouvent que leurs apports en plomb ne sont pas locaux mais reflètent un enregistrement global. Ces valeurs isotopiques peuvent s'interpréter par un mélange de différentes sources anthropiques qui définissent la deuxième droite dans le diagramme.

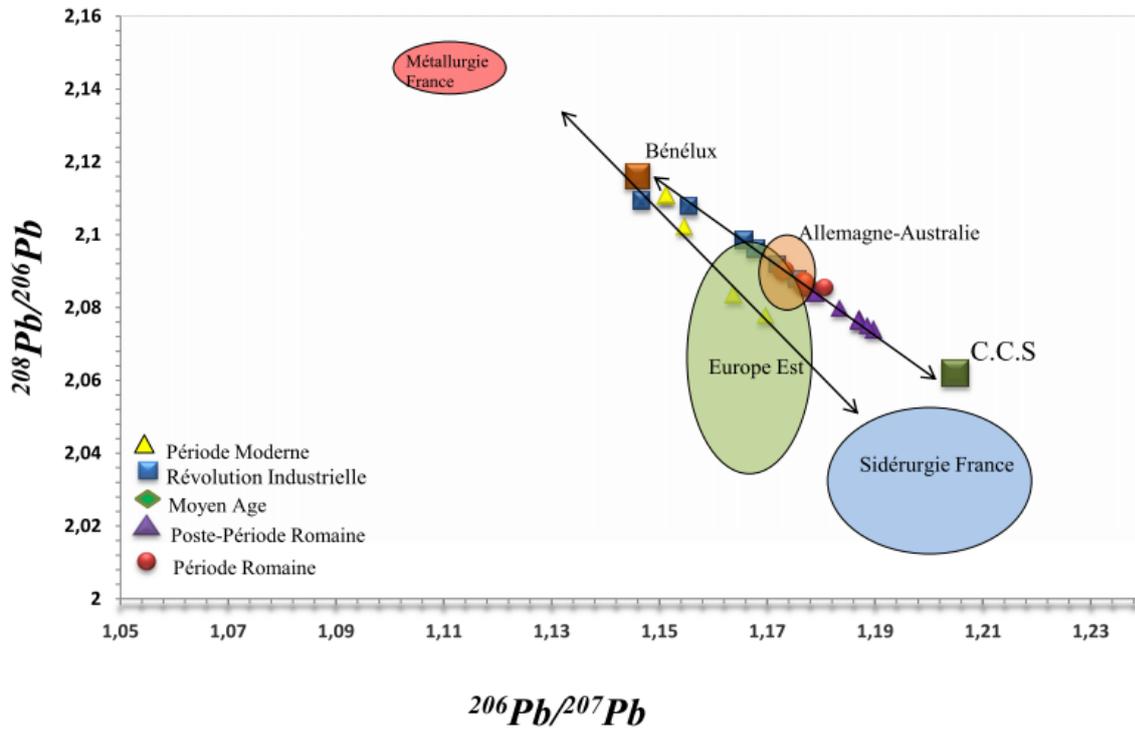


Figure 25: Diagramme binaire  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  en fonction  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  des compositions isotopiques des aérosols anthropiques publiés dans la littérature. Données isotopiques de France (sidérurgie bleu, métallurgie en rouge) issues de *Véron et al.* (1999) ; pour l'Europe de l'Est, l'Allemagne et l'Australie de *Hopper* (1999) ; des aérosols du Bénélux de *Bollhöfer et Rosman* (2001).

#### 4.7. Résultat des analyses du mercure

---

Cinquante huit échantillons de la carotte W06 ont été analysés (Table.10). Dans les échantillons, la concentration en mercure oscille entre 22 et 1135  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  (Table.10). Les concentrations en Hg montrent une augmentation depuis la base (431AD-575AD) jusqu'à un maximum 1135  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  à 12,3cm (1935-1957AD). Ensuite, les valeurs décroissent régulièrement jusqu'à la surface de la carotte (Fig.26). Les plus fortes concentrations en mercure sont mesurées dans la moitié supérieure de la carotte 06W de la tourbe, dans l'intervalle correspondant à la période de la Révolution Industrielle.

Afin d'examiner l'évolution du profil d'Hg, nous avons calculé un taux d'accumulation du mercure en utilisant la relation suivante (Roos-Barracough, 2002) :

$$AR = 10 * [E] * BD * GR$$

Où AR ( $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ ) est le taux d'accumulation du mercure dans la tourbe,

[E] est la concentration d'Hg ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ),

BD est la densité de la tourbe ( $\text{g.cm}^{-3}$ ),

GR est le taux de croissance de la tourbe ( $\text{cm.an}^{-1}$ ).

Le taux de l'accumulation en mercure reste relativement faible, fluctuant entre 0,9 et 3,3  $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$  au cours de la période de la chute de l'Empire Romaine. Toutefois, pendant le Moyen Age, le taux d'accumulation commence à augmenter, avec un taux de  $1,6 \pm 0,7 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ . Cette augmentation se poursuit jusqu'à un taux d'accumulation maximum plus de 115  $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$  à 13,7 cm (1923-1938 AD). Ensuite les valeurs oscillent pour atteindre 9  $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$  à la surface de la tourbe (2000-2007AD).

Ces résultats montrent que le taux de l'accumulation du mercure pendant les périodes Post-Romaine et le Moyen Age (taux varie de 0,9 à 3,1  $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ ) sont en bon accord avec le taux d'accumulation (0,3 à 8  $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ ) pendant la période pré-industrielle (12500 BC à 1300 AD) obtenue à partir d'une tourbière suisse (Roos-Barracough et al. 2002). Le taux d'accumulation de Hg maximum est observée pendant la période moderne de 1913 (33,5  $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ ) à 1980 ( $> 100 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ ). Ces valeurs montrent une tendance similaire avec celles de Roos-Barracough (2002), dans lesquelles le taux le plus élevée a été observé entre 1911 (107,6  $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ ) et 1988 (63,12  $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ ).

N°	Profondeurs (cm)	Concentrations ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ )	Taux d'accumulation du Hg ( $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ )	N°	Profondeurs (cm)	Concentrations ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ )	Taux d'accumulation du Hg ( $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ )
1-2	2,64	82,2	8,94	42-43	57,2	34,65	2,11
2-3	3,80	75,64	7,89	43-44	58,5	45,53	1,28
5-6	7,19	218,21	42,13	45-46	60,9	34,17	1,12
6-7	8,45	244,23	19,80	46-47	62,2	45,51	2,17
7-8	9,72	753,68	103,95	47-48	63,5	40,50	1,56
8-9	11,0	1099,2	78,31	48-49	64,7	38,81	1,42
9-10	12,3	1134,57	111,48	49-50	65,8	39,99	1,52
10-11	13,7	946,53	117,14	50-51	67,0	40,87	1,48
11-12	15,0	422,32	33,50	51-52	68,4	46,50	2,12
12-13	16,3	214,68	10,08	52-53	69,8	36,93	1,70
13-14	17,5	149,24	5,89	54-55	72,5	23,77	0,91
14-15	18,8	100,15	3,11	55-56	74,1	22,53	1,02
16-17	21,5	78,335	2,56	56-57	75,5	30,05	1,30
19-20	25,5	77,33	3,66	57-58	76,9	37,60	1,58
21-22	28,1	72,15	1,98	58-59	78,3	27,75	1,74
22-23	29,4	71,31	1,06	59-60	79,7	27,75	2,57
23-24	30,7	75,08	2,49	60-61	81,2	32,36	1,54
25-26	34,5	55,31	10,74	61-62	82,6	34,36	1,84
27-28	37,1	55,44	1,96	62-63	84,1	32,03	2,16
28-29	38,3	49,53	2,05	63-64	85,4	30,89	2,86
31-32	42,1	54,96	5,53	64-65	86,8	43,09	3,26
34-35	46,2	42,745	1,38	65-66	88,2	34,66	2,33
35-36	47,6	32,29	1,05	66-67	89,6	26,18	1,71
36-37	49,1	38,01	2,32	67-68	91,0	27,80	1,56
37-38	50,5	51,42	3,13	68-69	92,3	23,37	1,03
39-40	53,1	51,79	1,94	70-71	95,1	29,25	1,30
40-41	54,4	37,23	1,52	71-72	96,4	30,47	1,34
41-42	55,8	49,68	1,74	72-73	97,9	26,15	1,09

Tableau 10 : Concentrations en Hg mesurées par DMA80 et calcule du taux d'accumulation du mercure dans le carotte 06W.

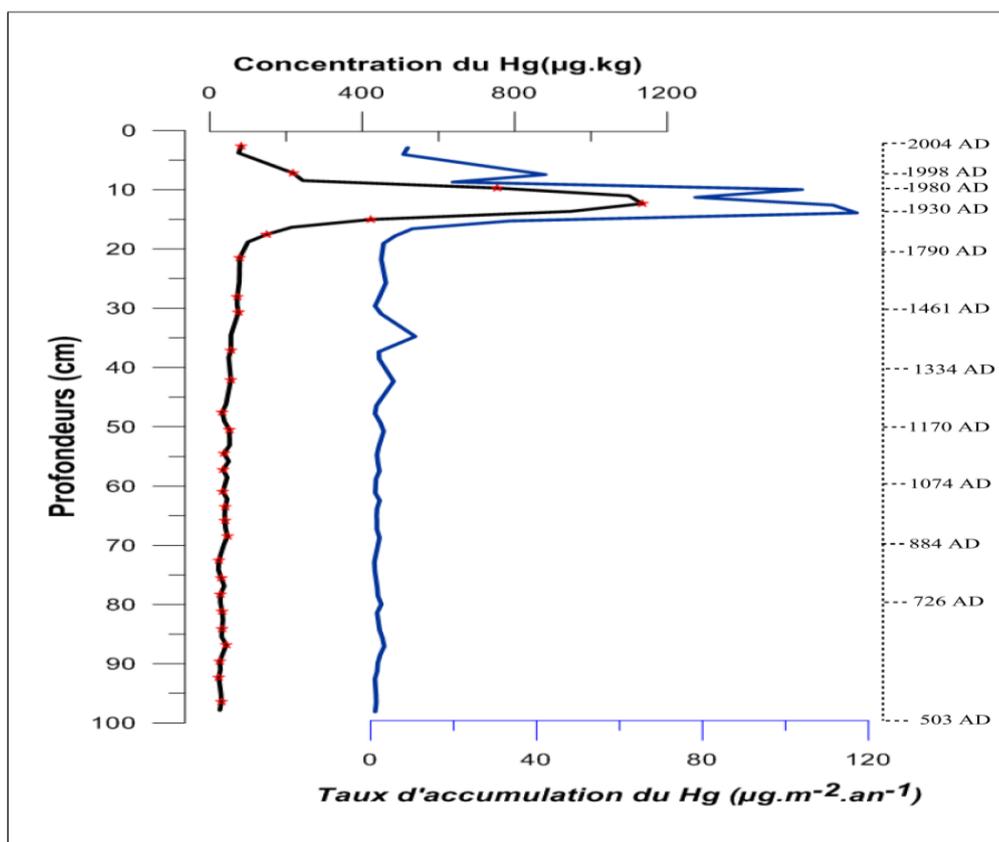


Figure 26: Profil de concentrations et taux d'accumulation du Hg dans le sondage 06W.

Le résultat montre que le taux d'accumulation du Hg pendant la période Pré-industrielle dans ce dépôt de tourbe est similaire aux autres résultats obtenues dans d'autres tourbières européennes (e.g., le tourbe dans les montagnes du Jura en Suisse; Roos-Barracough et al., 2002). Les profils de mercure observés dans le carotte 06W sont en accord général avec l'histoire de la production mondiale de mercure au cours des derniers 500 ans tel que rapporté par Hylander et Meili (2003). Ces auteurs estiment qu'environ la moitié du mercure produit au cours des cinq derniers siècles a été utilisée pour amalgamer et récupérer l'argent et l'or. La similarité des taux d'accumulation du Hg dans une tourbière Suisse (Roos-Barracough et al., 2002), les îles Féroé (Hylander et Meili, 2003) et dans la tourbière du Misten est probablement une conséquence des utilisations anthropiques de mercure. Globalement, environ un million de tonnes de mercure métallique a été extrait à partir du cinabre et d'autres minerais au cours des derniers cinq siècles (Annexe 4), la moitié déjà avant 1925 (Hylander et Meili, 2003). Le mercure est donc émis par les mines de mercure au niveau régional et local lors de l'extraction et de raffinage et de déchets miniers.

L'âge des taux d'accumulation maximum du mercure (1923-1957AD) dans la tourbière du Misten est en bon accord avec celle des carottes de tourbière provenance du Groenland et du Danemark ( $164 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$ ) en 1953 (Shotyk et al., 2003). Depuis 1970, les estimations de la production mondiale de mercure montrent la réduction de l'extraction du mercure, mais peuvent toujours représenter environ un tiers de la pollution industrielle dans l'atmosphère.

## 5. INTERPRÉTATION DE L'ÉVOLUTION HISTORIQUE DES CONTAMINATIONS ENVIRONNEMENTALES

---

---

Les Celtes se sont établis dans le sud de la Belgique au cours du deuxième âge du fer (480BC à 27BC ; *Graillet, 1998*). Ils ont été les premiers à utiliser les terres dans la région des Fagnes pour l'agriculture. La Période Romaine se caractérise par des activités minières liées à l'extraction de l'or (*Cauet, 2005*). Les preuves du début de l'extraction de l'or dans le Sud-Belgique sont attestées par plus de 1000 monticules de déchets miniers (*Cauet, 2005*). Deux de ces monticules ont été datées en utilisant le  $^{14}\text{C}$  (120 BC-140 AD et 400 BC-200 BC ; *Dumont, 1980; Gilot, 1997*). Les pollens de céréales ont été utilisés aussi comme indicateur de l'augmentation des activités anthropiques dans la région des Hautes Fagnes pendant la Période Romaine (*Damblon, 1994*). En fait, le seul indice de la fin l'Empire Romaine est un morceau de bois utilisé pour soutenir des puits de mine daté de 240-440 AD (*Cauet, 2005*). En outre, à partir du IV<sup>ème</sup> siècle, une baisse des activités agricoles est observée en Belgique (*Brulet, 1990*). Le début du Moyen Age se caractérise par des industries extractives plus intenses.

---

### PÉRIODE ROMAINE (DE 300BC-471BC À 156-436AD)

---

L'évolution des profils de métaux (concentrations, facteurs d'enrichissement et taux d'accumulation) permettent de reconstruire l'évolution temporelle de la pollution dans la tourbière du Misten.

Le facteur d'enrichissement du plomb affiche une grande gamme de variation au cours de la Période Romaine (Fig.28). Il augmente progressivement en atteignant des valeurs maximales aux profondeurs de 134 cm (175BC-18AD) à 135,5cm (190BC-4BC). Il y a aussi une forte augmentation du flux anthropique de plomb entre 131BC (33BC-229BC) et 124AD (1BC-250AD). Ceci est en bon accord avec les autres études en Europe et au Groenland qui montrent l'augmentation des exploitations minières pendant la Période Romaine. Le rapport isotopique  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  montre des valeurs plus faibles variant de 1,173 (156AD- 436AD) à 1,177 (1BC- 250AD) par rapport à celles de la période pré-Romaine 1,181(300 BC- 471BC). Ces variations des rapports isotopiques et l'augmentation de FE du plomb sont liés à la forte augmentation de la pollution pendant la Période Romaine.

En effet, les valeurs isotopiques des échantillons de 169,9 cm (300BC-471BC) à 109,7 cm (156-436AD) de profondeur montrent une bonne correspondance avec les rapports isotopiques des minerais belges de Pb-Zn (Fig. 28). En outre, la composition isotopique du plomb ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.17-1.18$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2.08-2.10$ ) sont en très bon accord avec la composition isotopique de gisements Pb-Zn du synclinarium de Verviers (*Dejonghe, 1998*) situé à 15 km au nord du Plateau des Hautes Fagnes.

---

## POST-PÉRIODE ROMAINE ET MOYEN AGE. (DE 156-436AD À 1337AD-1519AD)

---

Après la Période Romaine, le facteur d'enrichissement du plomb diminue de 109 cm (156-436AD) à 69,9 cm (604-834 AD) avec un flux anthropique de 0,1 à 0,4 mg.m<sup>-2</sup>.an<sup>-1</sup>(Fig.28). Les rapports isotopiques retournent ensuite vers des valeurs plus naturelles (de 1.183 à 1.189 pour <sup>206</sup>Pb / <sup>207</sup>Pb, et de 2,704 à 2,797 pour <sup>208</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb), sans toutefois atteindre les valeurs de la croûte continentale supérieure (<sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb = 1,206, <sup>208</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb = 2.0618, Millot *et al.*, 2004). Ces variations de FE et les rapports isotopiques du plomb reflètent sans doute la chute des activités minières à la fin de la Période Romaine.

À partir de 67,7cm (654AD- 879AD) le FE Pb commence à augmenter. Parallèlement les valeurs des rapports isotopiques du plomb <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb diminuent progressivement (Fig.28). Le flux anthropique du Pb augmente jusqu'à un maximum de 1,70 mg.m<sup>-2</sup>.an<sup>-1</sup> vers ~1200AD (1112AD-1293AD) puis il reste stable jusqu'en 1428AD (1337AD-1519AD). Le maximum du flux anthropique en Pb au cours de cette période est en bon accord avec d'autres études (e.g. une tourbière située au sud de Manchester, Angleterre; Le Roux *et al.*, 2004). Au cours du Moyen Age, les signatures isotopiques de Pb aussi bien accord avec celles des minerais belges. L'extraction de ces minerais est d'ailleurs bien documentée dans des textes historiques (Dejonghe, 1998).

À partir de 97,9cm (455-589AD) dans la carotte 06W, le taux d'accumulation en mercure se situe dans une gamme de 0,9-3 µg.m<sup>-2</sup>.an<sup>-1</sup>(Fig.27). Contrairement au Pb le taux d'accumulation du Hg reste faible pendant la période Post Romaine et le Moyen Age. Ces résultats sont en accord avec d'autres études sur des tourbières européennes (3-8 µg.m<sup>-2</sup>.an<sup>-1</sup>; Roos-Barracough *et al.*, 2002).

---

## RENAISSANCE (DE 1450AD À 1700AD)

---

Pendant la Renaissance (entre 1450AD et 1700AD), le FE du plomb continue à augmenter pour atteindre 64 en 1691AD (1572AD-1811AD). Les apports isotopiques du plomb oscillent pour atteindre 1,175 en <sup>206</sup>Pb / <sup>207</sup>Pb et 2,087 en <sup>208</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb. Ces valeurs restent en accord avec les rapports isotopiques des minerais belges. Le taux d'accumulation du mercure atteint 3,7 µg.m<sup>-2</sup>.an<sup>-1</sup> à 25,5cm (1596-1733AD).

---

## REVOLUTION INDUSTRIELLE (1835-1970AD)

---

Cette période se caractérise par une augmentation des sources locales liées à l'extraction des minerais, mais également par des sources liées à la combustion du charbon, et l'introduction de l'essence au plomb. Ces principales sources ont produit d'énormes quantités des aérosols d'origine anthropique dans l'atmosphère. L'activité minière en Belgique a atteint son apogée entre 1850 et 1870 (Dejonghe, 1998). Depuis le début du XX<sup>ème</sup> siècle, cette activité n'a cessé de diminuer. L'exploitation des mines plomb-zinc en Belgique a été arrêtée à partir de 1945. Au cours de la période 1837-1945, la production totale des métaux Pb-Zn en Belgique a atteint environ 1 500 000 tonnes.

Au cours de cette période, une forte augmentation des concentrations en plomb est enregistrée dans la tourbière du Misten. Elle est suivie par une augmentation du flux anthropique en plomb de 8 mg.m<sup>-2</sup>.an<sup>-1</sup> en 1748 (1619AD-1877AD) à plus de 70 mg.m<sup>-2</sup>.an<sup>-1</sup> en 1965 (1969AD-1961AD). Les rapports isotopiques du plomb <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb oscillent entre 1,175 à 1,147 (Fig.28). Le maximum de flux anthropiques du plomb (>70 mg.m<sup>-2</sup>.an<sup>-1</sup>) en 1953 (1949AD-1957AD) correspond au maximum du flux de Hg dans la carotte 06W (Fig.27). Ce synchronisme suggère une source commune. La réduction des valeurs <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb et le maximum des concentrations et du flux anthropique du plomb et du flux de mercure sont signalés dans un intervalle de temps très proche (1954) dans des tourbières au Danemark, ou au Groenland (Shotyk et al., 2003). Shotyk et al. (2003) suggèrent que ces évolutions sont liées à la prédominance de la combustion du charbon pendant cette période. Après l'année 1953, les rapports isotopiques <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb changent vers des valeurs beaucoup plus basses (1,147) reflétant l'importance croissante des contributions de l'essence au plomb. Cette constatation s'accorde avec l'observation de von Storch et al. (2003), qui indiquent que l'essence au plomb était la principale source anthropique de Pb en 1965.

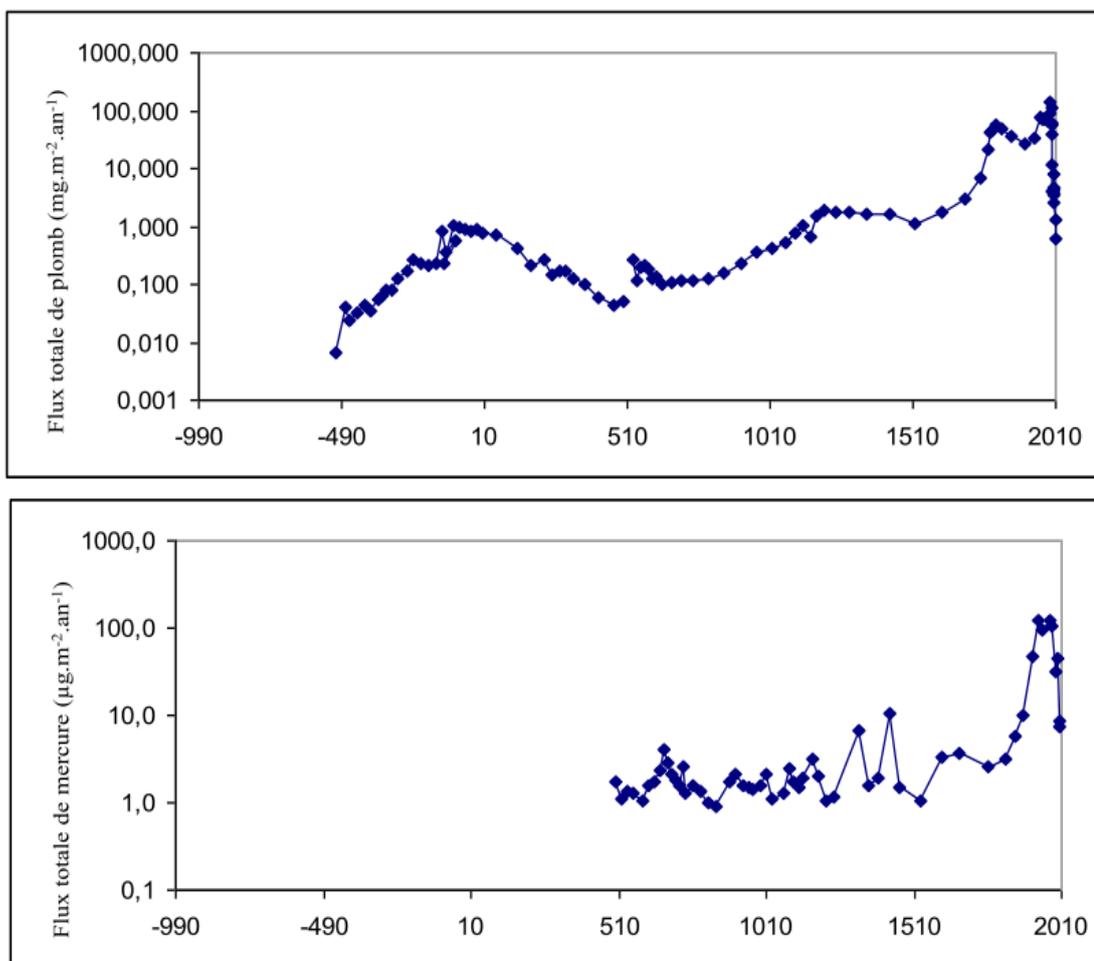


Figure 27: L'évolution des taux d'accumulation de mercure et de plomb au cours de temps.

---

#### PÉRIODE MODERNE (DE 1970 À PRÉSENT)

---

L'élimination progressive du plomb dans l'essence a commencé en 1972 en Europe (Shotyk et Krachler, 2010). Entre 1984 et 1989, l'essence sans plomb a été progressivement introduite dans toute l'Europe. Par conséquent, les émissions anthropiques du Pb ont commencé à diminuer légèrement dans les années 1970 (von Storch et al., 2003). Cette diminution se marque dans la partie supérieure de la carotte au dessus de 14,6 cm de profondeur (Fig.28). A partir de cette profondeur, les concentrations en plomb diminuent de 345 ppm à 6 ppm à la surface de la tourbière, et parallèlement les rapports isotopiques  $^{206}\text{Pb} / ^{207}\text{Pb}$  et  $^{208}\text{Pb} / ^{206}\text{Pb}$  augmentent.

L'impact de cette régulation environnementale sur la pollution enregistrée dans la tourbière du Misten avait déjà été mise en évidence lors d'une étude antérieure (De Vleeschouwer *et al.*, 2007 ; Fig.29). Les rapports isotopiques du plomb dans l'étude De Vleeschouwer *et al.* (2007) présentent des valeurs comprises entre la signature de la croûte continentale supérieure (pôle naturelle) et celles des aérosols du Bénélux (pôle anthropique). De même, les valeurs isotopiques du Pb ( $^{206}\text{Pb} / ^{207}\text{Pb}$  et  $^{208}\text{Pb} / ^{206}\text{Pb}$ ) de cette étude et celles de De Vleeschouwer (2007) se situent dans les domaines de com-

position isotopique des minerais belges et allemands. Bien que les rapports isotopiques dans les échantillons les plus récents se situent dans les domaines des compositions isotopiques des industries (aérosols Bénélux). Les facteurs d'enrichissement en plomb dans les deux études présentent les mêmes périodes qui ont dû à la révolution industrielle et l'utilisation croissant du charbon.

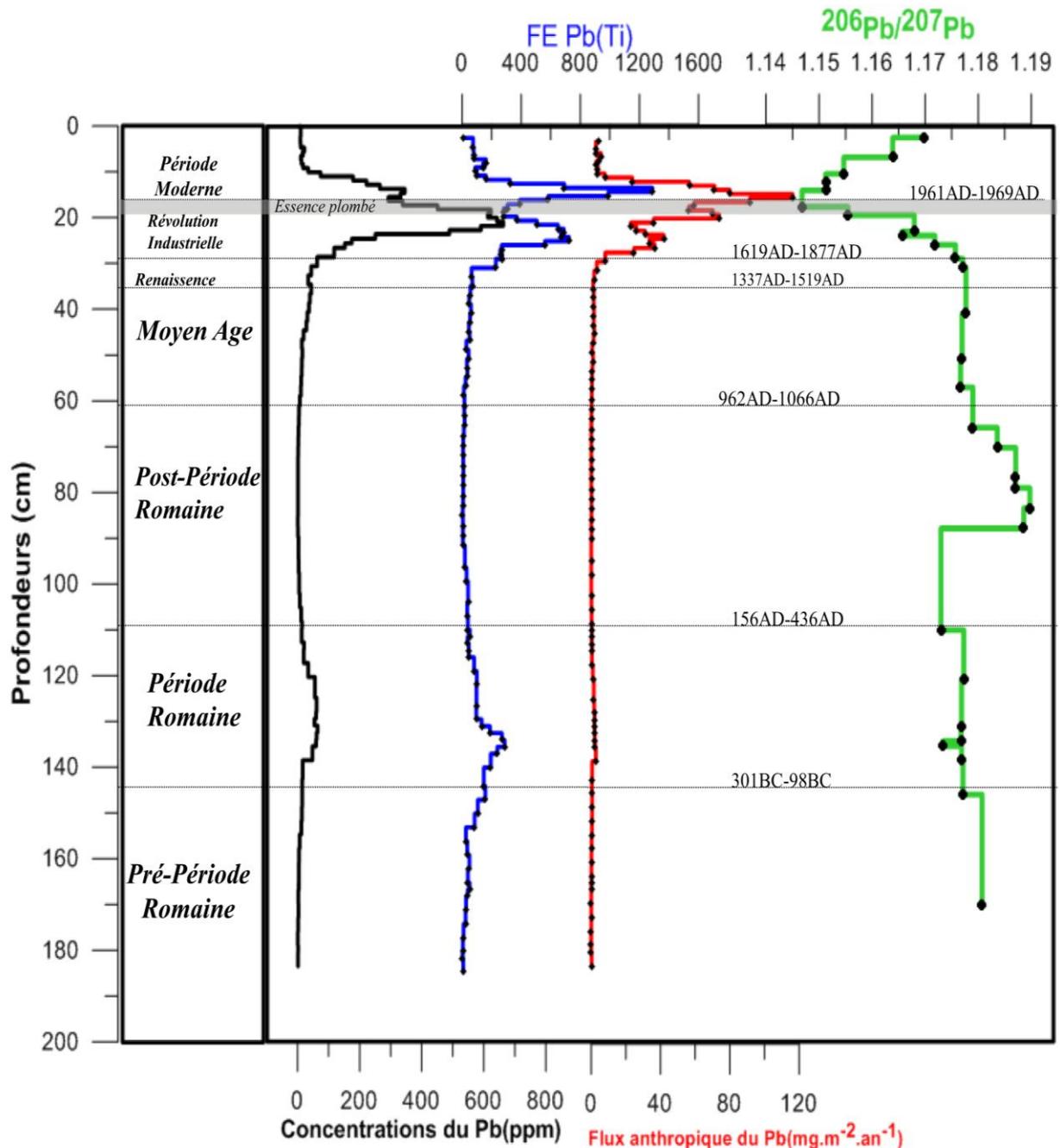


Figure 28: Résumé de principales concentrations en Pb, facteur d'enrichissement en Pb, flux anthropique du Pb, et rapport isotopique  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  dans la carotte 01W/01b de la tourbière du Misten, et interprétation des intervalles historiques.

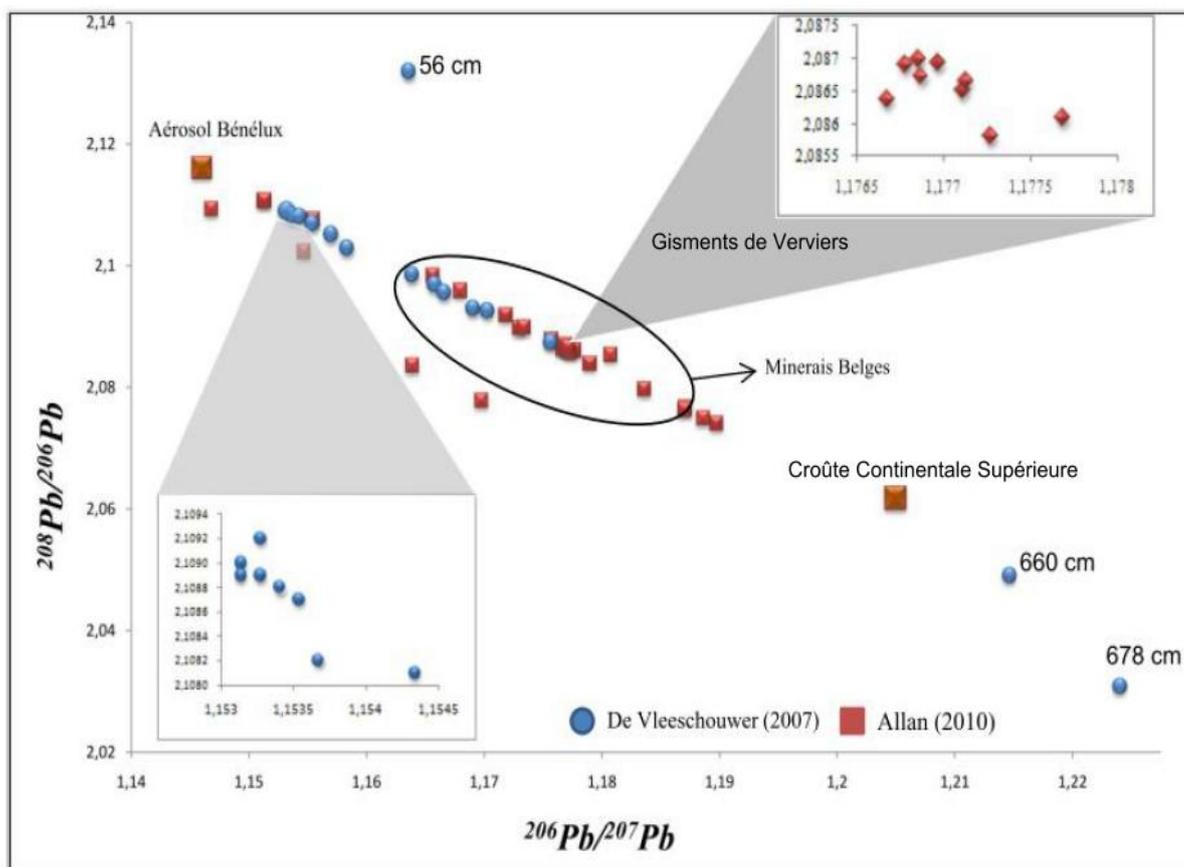


Figure 29: comparaison des données isotopiques du Pb mesurées sur deux carottes de la tourbière du Misten (De Vleeschouwer et al., 2007 ; Allan, 2010).

## 6. CONCLUSION

---

La tourbière du Misten, située dans la partie nord du Plateau des Hautes Fagnes (Est Belgique), est une tourbière ombrotrophe. Elle a l'avantage de n'enregistrer que les apports atmosphériques (naturels et anthropiques). Cette étude sur deux carottes de la tourbière du Misten permet de suivre l'histoire de la pollution sur les derniers 2500 ans. Des corrélations sont faites sur base des études palynologiques dans les quatre carottes et couplées avec les datations  $^{14}\text{C}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  réalisées sur les carottes 01W et 06W.

L'étude combinée du facteur d'enrichissement de Pb, du flux anthropique du plomb, le taux d'accumulation du Pb et du Hg permet de déterminer les principales activités anthropiques enregistrées dans cette tourbière. Les données isotopiques du plomb ont été utilisées pour identifier les principales sources du plomb au cours de chacune de ces périodes. Les taux d'accumulation et les rapports isotopiques du plomb sont en accord avec les sources principales de la pollution qui se sont succédées au cours de l'histoire de la Belgique. Tout d'abord la Période Romaine, représentée entre 145 et 110 cm, se caractérise par des sources de pollution liées aux exploitations des mines de Pb-Zn et des activités agricoles. Entre 156AD-436AD et 337AD-1519AD, les périodes Post-Romaine et le Moyen Age sont clairement enregistrées par la diminution des facteurs d'enrichissement de plomb et des flux anthropiques en plomb, ce qui montre une baisse de l'activité minière. A partir de la Renaissance (de 1450AD à 1700AD), le taux d'accumulation de plomb commence à augmenter avec un maximum entre 1965AD et 1985 AD, et les rapports isotopiques du plomb décroissent, ce qui est en accord avec la tendance générale de la pollution en Europe (maximum d'émission entre AD 1960 et AD 1980).

La chronologie de l'évolution du taux d'accumulation de Hg dans la carotte 06W est en accord avec la chronologie des tourbières européennes (*Roos-Barraclough et al., 2002 ; Farmer et al., 2009*). Pendant la période pré-industrielle le flux de mercure datant de l'époque, est resté faible de 0,9 à 3  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$ . Pendant la période industrielle le taux d'accumulation maximal entre 78-117  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$  est également dans la gamme de valeurs observées en Europe pendant la même période.

Les résultats du plomb dans la carotte 01W ont été comparés avec les résultats d'une carotte recueillie en 2007 (*De Vleeschouwer et al., 2007*) à un autre endroit dans la même tourbière, les mêmes tendances sont observées depuis la Période Romaine jusqu'au Présent. Cette étude qui se base sur les mesures des profils géochimiques dans les tourbières, et sur la comparaison des chronologies des taux d'accumulation en mercure d'origine anthropique avec celle de plomb, peut être appliquée avec succès pour retracer l'histoire de la pollution au niveau variabilité spatiale dans la tourbière du Misten, et la placer dans une perspective historique plus régionale.

## 7. BIBLIOGRAPHIE

---

- Appleby PG, 2001. Chronostratigraphic techniques in recent sediments. In: Last W.M. and Smol J.P., eds, Tracking Environmental Change Using Lake Sediments. Volume 1 Basin Analysis, Coring, and Chronological Techniques. Kluwer: 171-203.
- Appleby PG, Oldfield F, 1978. The calculation of lead-210 dates assuming a constant rate of supply of unsupported  $^{210}\text{Pb}$  to the sediment. *CATENA* 5:1-8.
- Belokopytov IE, Beresnevich VV, 1955. Giktorf's peat borers. *Torf*: 9–10.
- Biester H, Martinez-Cortizas A, Birkenstock S, Kilian R, 2003. Effect of Peat Decomposition and Mass Loss on Historic Mercury Records in Peat Bogs from Patagonia. *Environmental Science & Technology* 37:32-39.
- Biester H, Kilian R, Franzen C, Woda C, Mangini A, Schöler HF, 2002. Elevated mercury accumulation in a peat bog of the Magellanic Moorlands, Chile (53°S) - an anthropogenic signal from the Southern Hemisphere. *Earth and Planetary Science Letters* 201:609-620.
- Bindler R, 2008. Comment on "The biosphere: A homogeniser of Pb-isotope signals" by C. Reimann, B. Flem, A. Arnoldussen, P. Englmaier, T.E. Finne, F. Koller and Ø. Nordgulen. *Applied Geochemistry* 23:2519-2526.
- Boës X, Fagel N, 2005. Impregnation method for detecting annual laminations in sediment cores: An overview. *Sedimentary Geology* 179:185-194.
- Bollhöfer A, Rosman KJR, 2000. Isotopic source signatures for atmospheric lead: the Southern Hemisphere. *Geochimica ET Cosmochimica Acta* 64:3251-3262.
- Bollhöfer A, Rosman KJR, 2001a. Isotopic source signatures for atmospheric lead: the Northern Hemisphere. *Geochimica ET Cosmochimica Acta* 65:1727-1740.
- Bollhöfer A, Rosman KJR, 2001b. Lead isotopic ratios in European atmospheric aerosols. *Physics and Chemistry of the Earth, Part B: Hydrology, Oceans and Atmosphere* 26:835-838.
- Bollhöfer A, Rosman KJR, 2002. The temporal stability in lead isotopic signatures at selected sites in the Southern and Northern Hemispheres. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66:1375-1386.
- Boulvain F, Fagot J, et Juvingé E., 2002. Géologie du Massif des Hautes Fagne [www.environnement.wallonie.be/amisdelafrage](http://www.environnement.wallonie.be/amisdelafrage): 24.
- Bronk Ramsey C, 2001. Development of the radiocarbon calibration program OxCal. *Radiocarbon* 43: 355–363.
- Bronk Ramsey C, 2009. Bayesian analysis of radiocarbon dates. *Radiocarbon* 51: 337-360.
- Brulet R, 1990. La gaule septentrionale au Bas-Empire: occupation du sol et défense du territoire dans l'arrière pays du limes aux IV<sup>e</sup> et V<sup>e</sup> siècles. *Trier Zeitschrift für Geschichte und Kunst des Trierer Landes und seiner Nachbargebiete, Trêves*.
- Cauet S, Weis D, Herbosch A, 1982. Genetic study of Belgian lead zinc mineralizations in carbonate

- environments through lead isotope geochemistry. *Bulletin du BRGM*:329–341.
- Cauuet B, 2005. Les mines d'or antiques d'Europe hors péninsule Ibérique. État des connaissances et travaux récents, Mines et métallurgies dans l'Antiquité. Etat des recherches-Dossier thématique, 67. Vol. Pallas. p. 241–91.
- Cloquet C, Carignan J, Libourel G, 2006. Atmospheric pollutant dispersion around an urban area using trace metal concentrations and Pb isotopic compositions in epiphytic lichens. *Atmospheric Environment* 40: 574–587.
- Damblon F, 1994. Les dépôts tourbeux et l'histoire de la végétation sur le plateau des Hautes-Fagnes (Belgique). *Ann Soc Géol Belg* 117:259–76.
- De Vleeschouwer F, Gérard L, Goormaghtigh C, Mattielli N, Le Roux G, Fagel N, 2007. Atmospheric lead and heavy metal pollution records from a Belgian peat bog spanning the last two millennia: Human impact on a regional to global scale. *Science of the Total Environment* 377:282-295.
- De Vleeschouwer F, Fagel N, Gerrienne P, Javaux E, StreeL M, Luthers C, Damblon F, Court-Picon F, Le Roux G, Mauquoy D, Piotrowska N, Sikorski J, Allan M, Mattielli M, Brack J, Wastiaux C, Hindrycks M N, Leclercq L, 2010. Spatio-temporal natural and anthropogenic environmental variability during the last 1500 Yrs in an ombrotrophic bog (East Belgium). EGU May 2-8. Viena, Austria. Abstract.
- Dejonghe L, 1998. Zinc-lead deposits of Belgium. *Ore Geology Reviews* 12:329-354.
- Doe B, and Rohrbough R, 1977. Lead Isotope Data Bank: 3,458 samples and analyses cited. United States Department of the Interior– Geological Survey open-file report 79-661.
- Dumont JM., 1980. Orpillage celtique à l'époque de la Tène au Plateau des Tailles. *Glain ET Salm, Haute Ardenne* 13: 42–5.
- Farmer JG, Anderson P, Cloy JM, Graham MC, MacKenzie AB, Cook GT, 2009. Historical accumulation rates of mercury in four Scottish ombrotrophic peat bogs over the past 2000 years. *Science of the Total Environment* 407:5578-5588.
- Farmer JG, Graham MC, Yafa C, Cloy JM, Freeman AJ, MacKenzie AB, 2006. Use of  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratios to investigate the surface integrity of peat cores used to study the recent depositional history and geochemical behavior of inorganic elements in peat bogs. *Global and Planetary Change* 53:240-248.
- Fernandez C, Monna F, Labanowski J, Loubet M, van Oort F, 2008. Anthropogenic lead distribution in soils under arable land and permanent grassland estimated by Pb isotopic compositions. *Environmental Pollution* 156:1083-1091.
- Fitzgerald WF, Lamborg CH, 2007. Geochemistry of Mercury in the Environment. In: *Treatise on Geochemistry* (Heinrich DH, Karl KT, Eds). Oxford: Pergamon; 1-47.
- Galer SJG, Abouchami W, 1998. Practical applications of lead triple spiking for correction of instrumental mass discrimination. *Mineral Mag* 62A: 491–492.
- Gill R, 1997. *Modern Analytical Geochemistry: An introduction to Quantitative Chemical Analysis*

- Techniques for Earth, Environmental and Materials Scientists. Ed: Robin Gill. Addison Wesley Longman Ltd, 344 pp.
- Gilot E., 1997. Index général des dates Lv. Laboratoire du carbone 14 de Louvain/Louvain-la-Neuve. *Stud Praehist Belgica*;7. Liège-Leuven.
- Givelet N, Roos-Barracough F, Goodsite M E, Cheburkin A K, Shotyky W, 2004. Atmospheric Mercury Accumulation Rates between 5900 and 800 Calibrated Years BP in the High Arctic of Canada Recorded by Peat Hummocks. *Environmental science & technology* 38:4964-4972.
- Givelet N, Le Roux G, Cheburkin A K, Chen B, Frank J, Goodsite M E, Kempter H, Krachler M, Noernberg T, Rausch N, Rheinberger S, Roos-Barracough F, Sapkota A, Scholz C, Shotyky W, 2004. Suggested protocol for collecting, handling and preparing peat cores and peat samples for physical, chemical, mineralogical and isotopic analyses. *Journal of Environmental Monitoring* 6, 481–492.
- Graillet L, 1998. *De l'or en Ardenne*. Belgique: Liège. 106 pp.
- Heegaard E, 2005. Relationships between calibrated ages and depth in stratigraphical sequences: an estimation procedure by mixed effect regression. *The Holocene* 15: 612–618.
- Hopper JF RH, Sturges WT, Barrie LA. , 1991. Regional source discrimination of atmospheric aerosols in Europe using the isotopic composition of lead. *Tellus* 43B:45–60.
- Hylander L D, Meili M, 2003. 500 years of mercury production: global annual inventory by region until 2000 and associated emissions. *The Science of the Total Environment* 304:13-27.
- Jowsey PC, 1965. An improved peat sampler. *New Phytol* 65:245–8.
- Le Roux G, D. Weiss, N. Givelet, M. Krachler, A. Cheburkin, N. Rausch, B. Kober, W. Shotyky, 2004. Identifying the sources and timing of ancient and medieval atmospheric lead pollution in England using a peat profile from Lindow bog. *Journal of Environmental Monitoring* 6 (5) : 502-510.
- Le Roux G, 2009. Radionucléides naturels en France: approche géochimique de la variabilité des radionucléides naturels d'origine tellurique (40K et chaînes U-Th) dans les sols et sédiments fluviaux. Rapport IRSN/DEI/SESURE/2006/42, 45p.
- Laetitia G, 2004. Suivi des apports atmosphériques en plomb au cours de l'Holocène. Liège: Mémoire de Licence Géologie, ULg, 84 pp.
- Mangerud J, Andersen S T, Berglund B.E., Donner J, 1974. Quaternary stratigraphy of Norden, a proposal for terminology and classification. *Boreas* 3:109-128.
- Manneville O. VV, Villepoux O., Blanchard F., Bremer K., Dupieux N., Feldmeyer-Christe E., Franchez A.-J., Hervio J.-M., Julve P., Laplace-Dolonde A., Paelinckx D. et Schumacker R., 2006. *Le monde des tourbières et des marais*. France, Suisse, Belgique et Luxembourg. Lausanne. Delachaux et Niestlé, France. 320pp.
- Millot R, Allègre CJ, Gaillardet J, Roy S, 2004. Lead isotopic systematics of major river sediments: a

- new estimate of the Pb isotopic composition of the Upper Continental Crust. *Chemical Geology* 203:75-90.
- Mormal P, Tricot C, 2004. Aperçu climatique des Hautes-Fagnes. *Instit Roy Météo /0224/036*. 27pp.
- Novák, M, Pacheroová P, 2008. Mobility of trace metals in pore waters of two Central European peat bogs. *Science of the Total Environment* 394: 331-337.
- Piotrowska N, Vleeschouwer FD, Sikorski J, Pawlyta J, Fagel N, Roux GL, Pazdur A, 2010. Inter-comparison of radiocarbon bomb pulse and  $^{210}\text{Pb}$  age models. A study in a peat bog core from North Poland. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 268:1163-1166.
- Reimer PJ, Baillie MGL, Bard E., Bayliss A., Beck JW, Blackwell PG, Bronk Ramsey C, Buck CE, Burr GS, Edwards RL, Friedrich M, Grootes PM, Guilderson TP, Hajdas I, Heaton TJ, Hogg AG, Hughen KA, Kaiser KF, Kromer B, McCormac FG, Manning SW, Reimer RW, Richards DA, Southon JR, Talamo S, Turney CSM, van der Plicht J, and Weyhenmeyer CE, 2009. Int Cal09 and Marine09 Radiocarbon Age Calibration Curves, 0–50,000 Years cal BP. *Radiocarbon* 51:1111-1150.
- Renson V, Fagel N, Mattielli N, Nekrassoff S, Streel M, De Vleeschouwer F, 2008. Roman road pollution assessed by elemental and lead isotope geochemistry in East Belgium. *Applied Geochemistry* 23:3253-3266.
- Renson V., 2006. Apport de la géochimie élémentaire des isotopes du plomb à l'étude d'un site d'intérêt archéologique situé dans une tourbière des Hautes Fagnes: Mémoire de ULg, 52pp.
- Reuer M K . Weiss D, 2002. Anthropogenic lead dynamics in the terrestrial and marine environment. *Phil. Trans. R. Soc.* 360:2889-2904.
- Roos-Barraclough F, cMartinez-Cortizas A, Garcia-Rodeja E, Shotyk W, 2002. A 14500 year record of the accumulation of atmospheric mercury in peat: volcanic signals, anthropogenic influences and a correlation to bromine accumulation. *Earth and Planetary Science Letters* 202:435-451.
- Schroeder WH, Munthe J, 1998. Atmospheric mercury An overview. *Atmospheric Environment* 32:809-822.
- Semlali RM, Oort FV, Loubet M, Denaix L, 2001. The isotopic composition of lead: a useful tool to estimate the distribution of exogenous and natural lead in soils. *Surface Geosciences* 331:595-600.
- Settle D, and Patterson CC, 1980. Lead in Albacore: guide to lead pollution in Americans. *Science* 207: 1167-1176.
- Shotyk W, Weiss D, Appleby PG, Cheburkin AK, Frei R, Gloor M, Kramers JD, Reese S, and van der Knaap WO , 1998. History of atmospheric lead deposition since 12,370 14C yr BP recorded in a peat bog profile, Jura Mountains, Switzerland. *Science* 281:1635-1640.
- Shotyk W, Blaser P, Grünig A, Cheburkin AK, 2000. A new approach for quantifying cumulative, anthropogenic, atmospheric lead deposition using peat cores from bogs: Pb in eight Swiss peat bog profiles. *The Science of the Total Environment* 249:281-295.

- Shotyk W, Goodsite M E, Roos-Barracough F, Frei R, Heinemeier J, Asmund G, Lohse C, Hansen TS, 2003. Anthropogenic contributions to atmospheric Hg, Pb and As accumulation recorded by peat cores from southern Greenland and Denmark dated using the  $^{14}\text{C}$  "bomb pulse curve". *Geochimica ET Cosmochimica Acta* 67:3991-4011.
- Shotyk W, Goodsite ME, Roos-Barracough F, Givelet N, Le Roux G, Weiss D, Cheburkin AK, Knudsen K, Heinemeier J, van Der Knaap WO, Norton SA, Lohse C, 2005. Accumulation rates and predominant atmospheric sources of natural and anthropogenic Hg and Pb on the Faroe Islands. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69:1-17.
- Shotyk W, Krachler M, 2010. The isotopic evolution of atmospheric Pb in central Ontario since AD 1800, and its impacts on the soils, waters, and sediments of a forested watershed, Kawagama Lake. *Geochimica ET Cosmochimica Acta* 74:1963-1981.
- Shotyk W, Krachler M, Martinez-Cortizas A, Cheburkin A K, Emons H, 2002. A peat bog record of natural, pre-anthropogenic enrichments of trace elements in atmospheric aerosols since 12,370  $^{14}\text{C}$  yr BP, and their variation with Holocene climate change. *Earth and Planetary Science Letters* 199:21-37.
- Shotyk W, Weiss D, Kramers JD, Frei R, Cheburkin AK, Gloor M, Reese S, 2001. Geochemistry of the peat bog at Etang de la Gruère, Jura Mountains, Switzerland, and its record of atmospheric Pb and lithogenic trace metals (Sc, Ti, Y, Zr, and REE) since 12,370  $^{14}\text{C}$  yr BP. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65:2337-2360.
- Steiner G M, 1992. *Österreichischer Moorschutzkatalog. Grüne Reihe*, Wien, 530 p.
- Steinnes E, Sjøbakk TE, 2005. Order-of-magnitude increase of Hg in Norwegian peat profiles since the outset of industrial activity in Europe. *Environmental Pollution* 137:365-370.
- Scott M. McLennan, 2001. Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. *Geochem Geophys Geosyst* 2/ 4: 1021-1045.
- Thomas R., 2001. *Practical Guide to ICP-MS: A Tutorial for Beginners, Second Edition (Practical Spectroscopy)*. *Spectroscopy* 16(11):22–27.
- Véron A, Flament P, Bertho ML, Alleman L, Flegal R and Hamelin B, 1999. Isotopic evidence of Pollutant lead sources in Northwestern France. *Atmospheric Environment* 33: 3377-3388.
- von Storch H, Costa-Cabral M, Hagner C, Feser F, Pacyna J, Pacyna E, et al., 2003. Four decades of gasoline lead emissions and control policies in Europe: a retrospective assessment. *Sci Total Environ*; 311:151–76.
- Weiss D, Shotyk W, Rieley J, Page S, Gloor M, Reese S, Martinez-Cortizas A, 2002. The geochemistry of major and selected trace elements in a forested peat bog, Kalimantan, SE Asia, and its implications for past atmospheric dust deposition. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66:2307-2323.

**Site internet consultés en 2010**

[www.geosciences.univrennes1.fr/./Cahier\\_n1.pdf](http://www.geosciences.univrennes1.fr/./Cahier_n1.pdf)  
[www.lmtg.obs-mip.fr/index.php](http://www.lmtg.obs-mip.fr/index.php)

## LEGENDE DES FIGURES ET TABLES

Figure 1: Schémas du fonctionnement hydrologique des principaux types de tourbières .....	9
Figure 2: chaînes de désintégration radioactive de $^{232}\text{Th}$ , $^{235}\text{U}$ et $^{238}\text{U}$ .. .....	11
Figure 3: Évolution de la production mondiale de plomb depuis 5000 ans .....	12
Figure 4: Évolution temporelle des rapports isotopiques en Pb et des FE Pb des dépôts atmosphériques enregistrés dans une tourbière Suisse). .....	13
Figure 5: Production mondiale de mercure, et contribution des deux principaux sites miniers D'Europe, Almaden (Espagne) et Idrija (Slovénie).....	14
Figure 6: Evolution temporelle des taux d'accumulation en Hg des dépôts atmosphériques enregistrés dans une tourbière Suisse. ....	16
Figure 7 : Carte général montre l'épaisseur de la tourbe de Misten et les colonnes prélevées.....	21
Figure 8 : protocole d'analyse et de la stratégie de souséchantillonnage pour une tranche de la tourbe. ....	23
Figure 9.A. Principaux composants d'un MC-ICP-MS.....	28
Figure 10 : Principaux composants d'un ICP-MS. ....	32
Figure 11: un schéma montre les principaux composants d'Un analyseur de mercure direct. ....	34
Figure 12: Modèle âge profondeur du $^{210}\text{Pb}$ couplé au $^{14}\text{C}$ dans les sondages 01W/01b et 06W.....	37
Figure 13.A et B : Les densités et les teneurs en eau des échantillons de la carotte 01W/01b. ....	41
Figure 14.A et B: Les densités et les teneurs en eau des échantillons de la carotte 06W.....	41
Figure 15: Profil de concentrations Al, Ti, et Si dans le 01W/01b.....	43
Figure 16 : Profil de concentrations K, Na dans le sondage 01W/01b.....	43
Figure 17: Profil de concentrations Sr, Zr, et Sc dans le sondage 01W/01b. ....	45
Figure 18: facteurs d'enrichissement (FE) pour les différents éléments dans la carotte 01W/01b par rapport à la moyenne de schiste. Ces facteurs d'enrichissement ont été calculés en utilisant le titane comme référence.....	45
Figure 19: Facteur d'enrichissement de Plomb calculé en fonction les éléments conservatifs (Ti, Sc, Zr, Al).....	47
Figure 20: Facteur d'enrichissement des éléments en traces métalliques calculé en fonction du Ti. ....	47
Figure 21: Flux cumulé anthropique, FE, flux total et naturel du Pb.....	49
Figure 22 : Évolution des signatures isotopiques du Pb en fonction de la profondeur. Chaque date correspond à la ligne pointée indiquant le début des différentes périodes historiques de la pollution. ...	52
Figure 23: la distribution des échantillons par rapport aux leurs compositions isotopiques entre le pôle de la croûte continentale supérieure et le pôle d'aérosol Bénélux. ....	54
Figure 24: Diagramme binaire $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ en fonction de l'inverse des concentrations en Pb.....	55

Figure 25: Diagramme binaire $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ en fonction $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ des compositions isotopiques des aérosols anthropiques publiés dans la littérature..	56
Figure 26: Profil de concentrations et taux d'accumulation du Hg dans le sondage 06W.	59
Figure 27: L'évolution des taux d'accumulation de mercure et de plomb au cours de temps.	63
Figure 28: Résumé de principales concentrations en Pb, facteur d'enrichissement en Pb, flux anthropique du Pb, et rapport isotopique $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ dans la carotte 01W/01b de la tourbière du Misten, et interprétation des intervalles historiques.	64
Figure 29: comparaison des données isotopiques du Pb mesurées sur deux carottes de la tourbière du Misten.	65
Tableau 1: correspondances entre les collecteurs et les isotopes enregistrés.	27
Tableau 2 : Moyennes des rapports isotopiques des standards des échantillons.	29
Tableau 3 : Moyennes des rapports isotopiques de la littérature.	29
Tableau 4 : une table périodique montre les limites de détection standard d'éléments par l'ICP-MS...	32
Tableau 5: Concentrations du mercure dans différents types de standards.	34
Tableau 6 : Corrélation montrant l'épaisseur et l'histoire de chaque zone dans les quatre sondages étudiés.	35
Tableau 7: taux d'accumulation dans le sondage 01W/01b obtenus grâce au $^{210}\text{Pb}$ couplé au $^{14}\text{C}$ .	38
Tableau 8 : taux d'accumulation dans le sondage 06W obtenus grâce au $^{210}\text{Pb}$ couplé au $^{14}\text{C}$ .	39

## ANNEXES

N°	Profondeurs (cm)	Al	Si	Ti	Mn	Fe	Ca	Mg	K	Na
1	0,00	156	508	113	59,4	210	2803	585	1936	920
2	2,20	446	1207	33	57,9	2116	3048	542	2556	977
3	3,80	365	1230	28	75,9	442	2806	541	2746	742
4	4,70	418	1261	32	72,7	509	2858	508	2351	638
5	5,60	423	1465	33	39,3	662	2673	491	1982	610
6	6,50	404	1021	29	36,7	598	2447	484	1457	560
7	7,40	383	1488	29	36,1	537	2459	482	1162	344
8	8,30	416	1382	31	49,1	538	2343	491	1284	338
9	9,20	400	1291	27	61,1	584	1724	472	1323	340
10	10,10	424	1401	26	63,1	665	1956	478	1346	344
11	11,00	524	1205	26	44,0	1016	2194	408	1156	218
12	11,90	788	1514	34	45,7	2067	2266	367	1029	190
13	12,80	1102	2068	54	44,6	3198	2174	368	977	180
14	13,70	1956	3926	110	64,5	5432	2081	358	875	183
15	14,60	3066	6537	214	24,3	5611	1925	375	926	226
16	15,50	2922	7673	260	20,0	3370	1900	356	973	262
17	16,40	3083	7175	251	24,5	5460	1756	344	992	251
18	17,30	3422	7616	287	19,1	3366	1735	364	993	276
19	18,20	2871	7593	294	15,9	2298	1920	345	1011	299
20	19,10	1795	8155	297	14,8	1884	1974	328	1006	343
21	20,00	1836	4958	228	12,0	1336	1236	238	693	226
22	20,90	2325	6816	225	10,6	1168	1386	266	715	282
23	21,80	2689	6755	239	10,1	1065	1905	259	745	307
24	22,70	2671	6242	197	8,2	991	2065	260	642	312
25	23,60	2921	6468	211	8,1	902	2034	273	680	315
26	24,60	2749	7206	226	7,8	627	1890	256	726	364
27	25,60	2182	4991	163	6,5	540	1939	252	462	234
28	26,60	2004	4254	135	6,9	551	1894	272	401	210
32	30,60	2643	6651	238	7,3	467	1801	230	657	340
36	34,60	1758	4461	147	4,9	340	1857	227	347	207
40	38,60	2115	3304	160	7,0	432	1921	294	339	181
44	42,60	1993	3950	166	4,7	430	2207	343	354	186
48	46,60	1502	4226	160	4,3	270	1894	278	375	201
52	50,60	1229	2952	115	3,3	281	1343	324	256	152
56	54,60	1388	3781	139	3,9	248	1581	325	326	182
60	58,90	1830	3793	169	4,6	272	1667	343	372	193
64	63,30	994	1616	68	2,8	264	1875	452	109	89
68	67,70	1120	1995	96	3,0	349	1532	603	161	113
72	72,10	996	1468	68	2,2	469	2087	892	97	95
76	76,50	804	1133	49	1,4	387	1426	760	58	77
80	80,90	764	982	49	1,9	321	1399	593	66	76
84	85,30	846	1360	60	1,3	317	1641	633	77	87
88	89,70	744	1883	66	1,4	269	1745	594	122	110
105	97,58	499	883	29	1,4	361	1797	833	28	81
110	105,16	644	1147	53	1,2	276	1610	717	40	83
113	109,70	716	1640	66	2,3	266	1203	529	121	103
115	112,73	736	1502	70	1,7	168	1331	345	89	93
118	117,28	754	1353	59	2,0	283	1621	691	83	100
123	124,86	1487	2439	138	3,9	345	1603	734	213	146
126	129,41	1257	1969	109	3,6	337	1616	777	153	134
128	132,44	974	1136	58	2,6	329	1854	825	76	105
130	135,47	983	1202	60	1,8	318	1615	787	47	95
165	135,00	889	1542	65	3,8	237	1630	535	96	104
162	139,55	764	1410	69	2,6	238	1618	646	97	105
158	145,61	433	681	23	1,6	303	1615	929	45	108
154	151,67	606	1506	40	1,5	345	1768	1021	67	128
150	157,73	626	1452	47	1,6	322	1729	1061	49	124
146	163,80	510	1207	27	1,9	436	1839	1381	30	170
140	172,89	599	1128	30	1,3	310	1723	1024	40	128
136	178,95	703	1930	57	3,6	251	1078	759	134	171

Annexe 1 : Géochimique élémentaire de la carotte 01W/01b.  
Les concentrations des éléments majeurs sont exprimées en ppm.

N°	Profondeurs (cm)	Sc	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Zr	Pb
1	0,00	0,11	1,89	6,95	109,9	5,6	4,1	0,45	6
2	2,20	0,28	6,22	7,83	56,4	8,9	5,1	1,10	10
3	3,80	0,15	2,19	6,47	65,2	9,8	4,7	1,00	9
4	4,70	0,17	2,39	6,39	61,9	8,9	4,9	1,14	10
5	5,60	0,18	4,16	6,94	74,2	7,4	5,2	1,22	22
6	6,50	0,16	3,24	6,61	81,4	5,2	5,3	1,03	17
7	7,40	0,17	2,54	6,02	87,3	5,1	5,3	1,04	11
8	8,30	0,16	2,45	6,48	80,0	5,7	5,5	1,11	13
9	9,20	0,17	2,58	6,69	110,7	5,9	6,0	1,07	18
10	10,10	0,16	2,85	6,46	172,8	6,1	6,4	0,91	35
11	11,00	0,20	3,32	6,65	224,5	5,4	7,3	0,84	74
12	11,90	0,27	4,09	10,98	281,8	5,3	8,1	1,07	179
13	12,80	0,29	4,93	18,14	264,6	5,4	8,6	1,68	222
14	13,70	0,37	6,48	23,56	194,2	4,5	10,0	3,84	265
15	14,60	0,54	9,12	17,68	161,4	4,4	10,7	7,49	345
16	15,50	0,54	9,32	26,44	159,0	4,8	11,4	9,36	332
17	16,40	0,47	9,48	31,98	151,8	5,1	10,6	9,47	293
18	17,30	0,51	10,64	32,32	165,2	5,2	11,4	10,52	339
19	18,20	0,49	9,55	38,35	177,1	5,0	12,2	11,34	451
20	19,10	0,44	9,58	34,19	189,8	5,1	13,0	12,52	622
21	20,00	0,31	7,22	27,13	177,7	3,6	11,6	9,44	613
22	20,90	0,35	6,62	25,36	193,5	3,4	11,6	9,18	643
23	21,80	0,40	6,25	24,39	200,5	3,4	11,8	9,66	662
24	22,70	0,40	4,09	14,51	214,3	2,8	11,3	7,90	591
25	23,60	0,41	3,61	8,32	226,9	2,9	11,3	8,78	489
26	24,60	0,43	2,68	4,31	236,2	2,9	9,8	8,61	251
27	25,60	0,35	2,17	3,64	262,5	1,9	8,2	6,54	175
28	26,60	0,31	2,17	3,73	277,4	1,6	8,3	4,65	153
32	30,60	0,37	2,13	1,81	131,1	2,7	9,5	8,51	63
36	34,60	0,27	1,82	1,47	109,2	1,5	7,4	5,06	34
40	38,60	0,26	1,57	1,51	131,0	1,4	11,0	6,49	40
44	42,60	0,31	1,46	1,46	114,9	1,5	10,8	5,98	32
48	46,60	0,29	1,38	1,00	64,0	1,6	7,1	5,63	19
52	50,60	0,23	1,30	1,03	58,8	1,1	7,5	4,45	16
56	54,60	0,25	1,15	1,23	37,6	1,4	7,2	5,20	13
60	58,90	0,28	1,31	1,74	25,2	1,7	7,5	5,57	11
64	63,30	0,16	0,96	1,31	19,2	0,6	7,0	2,12	5
68	67,70	0,22	0,91	1,21	17,4	0,8	9,1	3,58	3
72	72,10	0,17	0,96	1,14	13,6	0,6	11,4	2,10	2
76	76,50	0,12	0,90	0,92	8,7	0,5	9,2	1,25	2
80	80,90	0,12	0,93	0,83	6,9	0,5	8,0	1,32	1
84	85,30	0,15	0,99	0,83	6,4	0,6	7,7	1,76	1
88	89,70	0,16	1,04	1,15	11,4	0,7	7,5	1,81	1
105	97,58	0,11	0,77	0,93	3,9	0,5	8,2	0,80	4
110	105,16	0,13	0,72	0,75	3,2	0,6	7,5	1,68	8
113	109,70	0,18	2,79	1,19	10,1	0,8	5,5	2,38	14
115	112,73	0,14	0,84	1,02	10,4	0,7	4,1	2,48	13
118	117,28	0,16	0,96	1,22	7,9	0,6	5,9	2,00	20
123	124,86	0,23	1,01	0,99	3,6	1,2	8,4	4,66	56
126	129,41	0,20	0,98	0,94	3,2	1,0	8,1	3,91	60
128	132,44	0,16	0,92	0,82	3,8	0,8	8,1	1,75	64
130	135,47	0,13	0,98	0,81	3,2	0,7	8,7	1,81	60
165	135,00	0,16	1,13	1,07	13,7	0,7	5,7	2,20	39
162	139,55	0,16	1,18	0,95	4,9	0,7	5,2	2,14	22
158	145,61	0,12	1,44	0,66	4,9	0,6	6,4	0,73	15
154	151,67	0,16	0,89	0,82	3,7	0,7	6,9	1,15	14
150	157,73	0,16	1,88	0,71	9,6	0,7	7,3	1,39	7
146	163,80	0,14	0,80	0,69	4,2	0,7	8,5	1,29	4
140	172,89	0,14	0,96	0,75	4,4	0,7	8,1	0,93	3
136	178,95	0,13	1,18	1,18	4,7	0,7	4,9	1,73	1

Annexe 2 : Géochimie élémentaire de la carotte 01W/01b.  
Les concentrations des éléments traces sont exprimées en ppm.

Profondeur (cm)	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2 $\sigma$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2 $\sigma$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2 $\sigma$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2 $\sigma$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	2 $\sigma$
2,20	38,00507	0,00252	15,63637	0,00095	18,29126	0,00105	2,07783	0,000044	1,16977	0,000012
6,50	37,89126	0,00216	15,62515	0,00086	18,18608	0,00095	2,08356	0,000034	1,16388	0,000012
10,10	37,87916	0,00200	15,60458	0,00077	18,01815	0,00087	2,10232	0,000038	1,15466	0,000014
11,90	37,88852	0,00117	15,59218	0,00036	17,95033	0,00040	2,11073	0,000046	1,15125	0,000013
13,70	37,89525	0,00218	15,59351	0,00089	17,95328	0,00107	2,11075	0,000041	1,15133	0,000012
17,30	37,70398	0,00386	15,58717	0,00169	17,87520	0,00188	2,10931	0,000042	1,14679	0,000016
19,10	37,99162	0,00214	15,59977	0,00073	18,02459	0,00082	2,10773	0,000041	1,15546	0,000010
22,70	38,22536	0,00204	15,61534	0,00079	18,23794	0,00091	2,09592	0,000041	1,16796	0,000013
23,60	38,19245	0,00151	15,61474	0,00057	18,20114	0,00069	2,09841	0,000047	1,16564	0,000012
25,60	38,28559	0,00206	15,61802	0,00079	18,30171	0,00085	2,09192	0,000037	1,17183	0,000011
28,60	38,34574	0,00216	15,62090	0,00084	18,36624	0,00093	2,08791	0,000046	1,17571	0,000014
30,60	38,35816	0,00193	15,61779	0,00084	18,38396	0,00099	2,08651	0,000039	1,17711	0,000012
40,60	38,37774	0,00230	15,62146	0,00080	18,39727	0,00084	2,08609	0,000041	1,17768	0,000012
50,60	38,37849	0,00182	15,62474	0,00071	18,38997	0,00074	2,08692	0,000029	1,17697	0,000011
56,70	38,35613	0,00224	15,62368	0,00105	18,38438	0,00115	2,08638	0,000038	1,17668	0,000012
65,50	38,39649	0,00196	15,62775	0,00078	18,42510	0,00085	2,08393	0,000041	1,17898	0,000010
69,90	38,48663	0,00186	15,63528	0,00083	18,50578	0,00092	2,07972	0,000040	1,18359	0,000012
76,50	38,56519	0,00184	15,64418	0,00082	18,57075	0,00088	2,07669	0,000046	1,18708	0,000013
78,70	38,54759	0,00332	15,63986	0,00141	18,56503	0,00158	2,07636	0,000041	1,18703	0,000013
83,10	38,61125	0,00228	15,64727	0,00091	18,61642	0,00097	2,07407	0,000043	1,18974	0,000014
87,50	38,57529	0,00244	15,64106	0,00092	18,59086	0,00114	2,07498	0,000047	1,18859	0,000017
109,70	38,26571	0,00236	15,61088	0,00084	18,31125	0,00098	2,08975	0,000043	1,17297	0,000013
120,31	38,34709	0,00182	15,61676	0,00078	18,38515	0,00093	2,08582	0,000043	1,17727	0,000012
130,92	38,36936	0,00188	15,62394	0,00066	18,38728	0,00070	2,08672	0,000038	1,17687	0,000011
133,95	38,36841	0,00256	15,62356	0,00088	18,38508	0,00102	2,08691	0,000040	1,17678	0,000009
135,00	38,29482	0,00206	15,61648	0,00075	18,32412	0,00078	2,08990	0,000039	1,17337	0,000011
138,08	38,37189	0,00230	15,62323	0,00087	18,38645	0,00089	2,08699	0,000041	1,17686	0,000013
145,60	38,37155	0,00204	15,62193	0,00079	18,38865	0,00090	2,08666	0,000036	1,17713	0,000012
169,85	38,50862	0,00193	15,63944	0,00077	18,46585	0,00092	2,08538	0,000045	1,18073	0,000011

Annexe 3 : les rapports isotopiques du Pb mesurés par MC-ICP-MS Nu Plasma et les déviations standards.

Year	Europe <sup>b</sup>				America			Former USSR <sup>k</sup>	Asia <sup>b</sup>		Africa Algeria <sup>n</sup>	Other countries <sup>o</sup>	Globally mined
	Spain <sup>c</sup>	Slovenia <sup>d</sup>	Italy <sup>e</sup>	Other <sup>f</sup>	North <sup>g,h</sup>	S&C <sup>g,i</sup>	Mexico <sup>j</sup>		China <sup>l</sup>	Other <sup>m</sup>			
1501–1550	2601 <sup>p</sup>	2449	0	0	0	0	0	0	>0? <sup>q</sup>	0	0	0	5050
1551–1600	4138	3931	0	0	0	8091	0	0	>0?	0	0	1	16 161
1601–1650	8740	6062	0	0	0	11 255	0	>0?	>3	0	0	0	26 060
1650–1700	5372	4111	0	0	0	11 628	0	>0?	>2	0	0	0	21 113
1701–1750	14 437	4241	0	0	0	9460	0	>0?	>0?	0	0	0	28 138
1751–1800	32 708	14 815	0	0	0	9887	0	>0?	>0?	0	0	0	57 410
1801–1850	35 544	11 299	0	0	266	1968	0	>0?	>0?	0	0	0	49 077
1851–1860	9330	2371	4	0	8464	>0?	0	>0?	>0?	0	0	0	20 169
1861–1870	10 879	2841	55	0	14 603	>0?	>0?	>0?	>0?	0	0	0	28 378
1871–1880	11 228	4327	744	25	17 975	>0?	>0?	>0?	>0?	0	0	93	34 392
1881–1890	17 434	5249	2566	279	12 794	>0?	>0?	892	1000	0	0	398	40 612
1891–1900	15 785	5521	2457	0	10 193	>0?	983	3253	6000	0	0	011	44 203
1901–1910	11 428	5740	4812	164	9400	>0?	905	2267 <sup>r</sup>	1758	0	0	1136	37 610
1911–1920	10 627	6309	9373	693	8099	>10	398	79 <sup>r</sup>	1241	136	0	2063	39 028
1921–1930	14 801	5955	11 719	626	4190	621	679	703 <sup>s</sup>	314 <sup>r</sup>	241	24	1962	41 835
1931–1940	12 086	3810	12 082	817	6547	699	2338	2049	549	344	99	1057	42 477
1941–1950	16 729	3972	16 058	635 <sup>s</sup>	11 946	747	5575	400	769	1235	239	2280	60 585
1951–1960	16 226	4821	19 180	294	8041	934	5962	5949	4348	3164	21	858	69 798
1961–1970	20 601	5517	18 170	898	10 126	1806	6634	13 578	8992	5030	49	147	91 548
1971–1980	14 782	3409	6842	3309	8386	694	4717	21 300	8100	3236	7150	0	81 925
1981	1560	7	252	296	962	3	240	1700	800	204	30	0	6054
1982	1540	7	159	275	888	2	295	1200	800	246	386	0	5798
1983	1416	58	0	209	864	4	221	1200	850	162	828	0	5812
1984	1520	78	0	232	657	2	384	1220	800	182	586	0	5661
1985	1539	7	0	288	570	1	394	1200	800	226	801	80	5906
1986	1471	82	0	315	470	0	185	2250	700	262	764	0	6499
1987	1553	74	0	308	100	0	124	2300	700	211	756	0	6126
1988	1499	77	0	303	379	0	345	2300	940	97	662	0	6602
1989	967	57	0	291	428	0	651	2300	880	202	587	0	6363
1990	962	44	0	266	460	0	735	2100	800	60	639	0	6066
1991	52	16	0	149	58	0	340	1900	700	25	431	0	3671
1992	36	14	0	145	64	0	21	1900	392	5	476	0	3053
1993	636	7	0	148	70	0	12	1190 <sup>s</sup>	520 <sup>s</sup>	0	459	0	3042
1994	386	12	0	133	70	4	12	534	470	0	414	0	2035
1995	1497	11	0	140	70	13	15	520	780	0	292	0	3338
1996	1024 <sup>t</sup>	5	0	108	30	13	15	709	510	0	368	0	2782
1997	389 <sup>t</sup>	5	0	83	15 <sup>u</sup>	15	15	725	835	0	447	0	2529
1998	474 <sup>t</sup>	0	0	74	15 <sup>u</sup>	24	15	725	225	0	224	220	1996

Annexe 4 : Production mondiale du mercure de 1500 jusqu'à 1998 (Hylander et Meili, 2003).

