



HAL
open science

DEVELOPPEMENT DE LA DENDROCHIMIE APPLIQUEE AUX SITES POLLUES

Louet Hugo, Anne-Marie Desaulty, Stéfán Colombano, Philippe Lach, Michel
Chalot

► **To cite this version:**

Louet Hugo, Anne-Marie Desaulty, Stéfán Colombano, Philippe Lach, Michel Chalot. DEVELOPPEMENT DE LA DENDROCHIMIE APPLIQUEE AUX SITES POLLUES. Rencontres Nationales de la Recherche sur les sites et sols polluées, ADEME, Feb 2025, PARIS, France. hal-04918648

HAL Id: hal-04918648

<https://hal.science/hal-04918648v1>

Submitted on 29 Jan 2025

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

DEVELOPPEMENT DE LA DENDROCHIMIE APPLIQUEE AUX SITES POLLUES

Approche multi techniques pour l'analyse des traceurs et co-traceurs des polluants cerne par cerne

Hugo LOUET¹, Anne-Marie DESAULTY^{2*}, Stefan COLOMBANO³, Philippe LACH⁴, Michel CHALOT⁵

¹ Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM), F-45060, Orléans, France, h.louet@brgm.fr

² Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM), F-45060, Orléans, France, am.desaulty@brgm.fr

³ Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM), F-45060, Orléans, France, s.colombano@brgm.fr

⁴ Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM), F-45060, Orléans, France, p.lach@brgm.fr

⁵ Chrono-environnement UMR 6249, Université de Franche-Comté CNRS, F-25000 Besançon, France michel.chalot@univ-fcomte.fr

Résumé

Les sols contaminés par des polluants organiques et métalliques dus aux activités minières et industrielles nécessitent une gestion efficace pour des raisons environnementales, sanitaires et économiques. La dendrochimie, qui utilise les arbres comme bio-indicateurs pour enregistrer la pollution, est une méthode prometteuse pour diagnostiquer ces sols. Le projet GESIPOL ARGOS, coordonné par le BRGM et en partenariat avec TAUW, Chrono-Environnement et l'INRAE, vise à développer une méthode dendrochimique pour mesurer les traceurs de ces pollutions dans les arbres cerne par cerne. Cette méthode peu coûteuse et rapide est adaptée aux zones difficiles d'accès, et permet de comprendre la diffusion d'une pollution à l'échelle d'un site. Durant la première année du projet, des carottes d'arbres prélevées sur le site de Vieux-Charmont ont été analysées, révélant les avantages et limites des techniques utilisées (microdensitométrie, μ EDXRF et LA-ICP-MS). Le programme ARGOS a été développé sur Spyder utilisant le langage python pour traiter les données issues des analyses élémentaires. Les prochaines étapes du projet incluent l'amélioration et le développement des différentes techniques d'analyses bénéfiques au projet, ainsi que le programme ARGOS. Enfin la méthode développée sera testée sur des sites contaminés par des métaux et des composés organiques.

Introduction

La dendrochimie est un outil permettant d'identifier et de dater la pollution sur un site et éventuellement d'en établir l'origine pour déterminer les responsables de celle-ci. Cet outil se base sur l'absorption des nutriments et de certains polluants se trouvant dans le sol par les racines des arbres, mais également sur l'absorption de polluants volatils par les feuilles. Afin de développer cet outil d'analyse dans le cadre de sites et sols pollués, le BRGM, le laboratoire Chrono-Environnement, l'INRAE ainsi que le bureau d'études TAUW collaborent dans le cadre du projet financé par l'ADEME : GESIPOL ARGOS (Micro-Analyse élémentaire et isotopique des cernes des arbres comme outil de suivi chronologique et spatiale des pollutions dans le domaine des sites et sols pollués : Dendrochimie). L'objectif du projet est de développer une méthode validée de caractérisation dendrochimique basée sur une approche multi techniques, permettant la mesure directe et quantitative des traceurs et co-traceurs des polluants cerne par cerne. Le projet ARGOS vise à constituer le premier consortium commercial capable de réaliser à la fois les analyses et les interprétations de dendrochimie en France.

Matériel et méthodes

Dans le cadre du projet ARGOS, un premier site d'étude a été sélectionné afin de développer la méthode. Il s'agit d'un ancien site industriel situé à Vieux-Charmont (Bourgogne-Franche-Comté) La zone échantillonnée dans le cadre de cette étude qui servait pour le stockage des déchets se trouve au milieu du site industriel entre deux anciennes usines (industries horlogère et automobile). La base de données Basol (Site BASOL numéro : 25.0020) et l'étude de Collot et al. (2023) sur le site de Vieux-Charmont montre que les sols de la zone étudiée contiennent des teneurs importantes en Cd, As, Hg, Ni, Pb, Sn, Zn, Cr, Cu et Fe.

De plus, un ancien site minier, présentant une pollution importante en métaux (As, Pb, Cr, Cu, Ni, Ag, Zn, Cd, Hg), a été échantillonné en juillet dernier. Les échantillons ont été préparés et sont en cours de datation et d'analyse.

Les carottes d'arbre des sites d'études ont été prélevées et étudiées selon le mode opératoire développé et utilisé dans le cadre projet ARGOS et présenté dans la Figure 1.

Pour l'étude des métaux les facteurs de bioconcentration étant élevés pour les feuillus (peuplier, bouleau et saule) comparés aux autres essences d'arbre (Migeon et al., 2009), ce sont ces essences, qui sont privilégiées. La technique d'échantillonnage des arbres pour la dendrochimie et la dendrochronologie consiste à prélever une carotte diamétrale passant par le cœur, à hauteur de poitrine (environ 1 m 30 de hauteur), dans une orientation constante en utilisant une tarière de Pressler. Dans l'idéal les arbres échantillonnés doivent être de la même espèce, d'un âge similaire, de la même taille et en bonne santé. Deux carottages par arbres sont souvent nécessaires afin d'obtenir des données significatives et comparables, ces prélèvements sont sans danger pour l'arbre échantillonné lorsqu'ils sont réalisés correctement. Un échantillon témoin, servant de référence, sur un arbre de la même espèce mais dans une zone non polluée est recommandé.

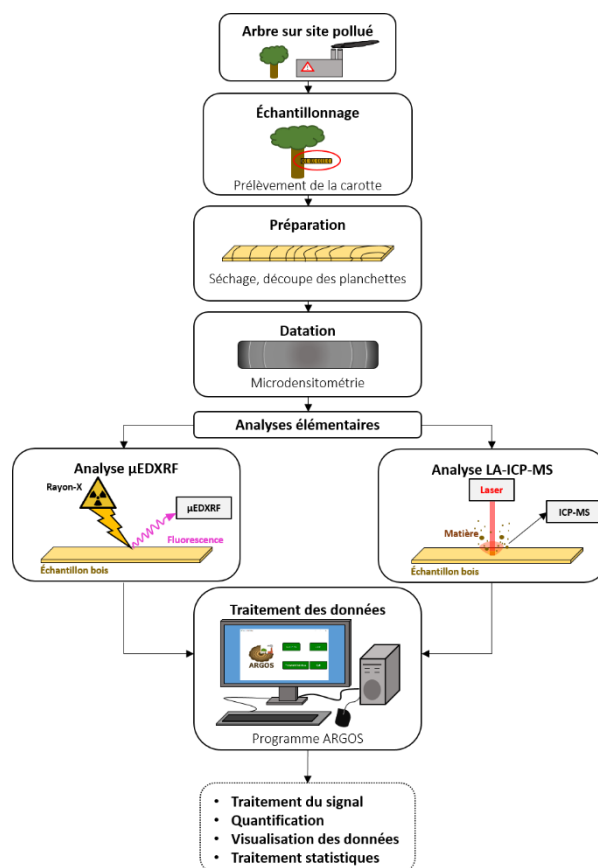


Figure 1 : protocole de prélèvement, de préparation et d'analyse des échantillons développé et utilisé dans le projet ARGOS.

Après le prélèvement, la préparation consiste au séchage de la carotte pendant 2 à 3 jours dans une étuve à 40 °C. La carotte est ensuite découpée en planchette de 2 mm d'épaisseur en utilisant une scie à lames jumelles permettant d'avoir une épaisseur constante le long de la planchette.

Les planchettes sont ensuite analysées par microdensité indirecte aux rayons X qui permet de produire des profils microdensitométriques pour chaque arbre étudié (Polge, 1978). Les différents niveaux de gris observés sur ces profils sont directement liés à la densité de bois permettant ainsi de définir avec précision les limites de cernes annuels de croissance de l'arbre et de qualifier sa réponse aux variations de son environnement.

Des analyses par μ EDXRF et LA-ICP-MS ont été effectuées sur des planchettes de bouleau et de peuplier issues du site d'étude de Vieux-Charmont ainsi que sur les standards externes utilisés en LA-ICP-MS pour la quantification des échantillons. L'analyse par μ EDXRF (pour spectrométrie par microfluorescence X à dispersion d'énergie) est une technique d'analyse non destructive basée sur la réponse de l'échantillon à un rayonnement X. Le spectre d'énergie émis est caractéristique de la composition de l'échantillon avec des raies d'émission spécifiques aux éléments présents et l'intensité de ces raies proportionnelles à leur concentration. Dans le cadre du projet ARGOS, le spectromètre M4-TORNADO-PLUS de la marque Bruker® est utilisé pour les analyses par μ EDXRF. Contrairement à l'analyse par μ EDXRF, l'analyse par LA-ICP-MS (pour spectrométrie à source plasma couplée à un système d'ablation laser) est semi-destructive. Un faisceau laser pulsé (de fréquences et de tailles choisis selon les conditions souhaités) est focalisé à la surface de l'échantillon. Le panache de particule et d'ions généré par l'ablation est ensuite transporté via un flux constant d'hélium gazeux auquel est ensuite ajouté de l'azote (gaz) et de l'argon (gaz) vers un ICP-MS. Ce panache est ensuite ionisé dans un plasma à couplage inductif, et les espèces atomiques sont transportées sous forme d'ions, séparées et analysées en fonction de leurs rapport masse/charge au fil du temps. Dans le cadre du projet ARGOS le laser à source gazeuse Eximer (EXCited diMER) Argon Fluor Cetic® Excite 193nm, ainsi que l'ICP-MS Agilent® 8900 Triple-Quadropole sont utilisés pour les analyses LA-ICP-MS.

Afin de traiter et fusionner les données obtenues à partir des différentes techniques analytiques obtenues lors du projet ARGOS, un programme informatique a été développé sur Spyder (Scientific PYTHON Development EnviRonment) utilisant le langage python. L'application permet de traiter, quantifier et visualiser les données issues des cartographies (ou simple ligne) de LA-ICP-MS, mais également de visualiser les données (quantifiées ou non par le logiciel M4 Tornado) de l'EDXRF. Enfin il est également possible d'effectuer des traitements statistiques sur les jeux de données LA-ICP-MS et EDXRF et de fusionner les deux. Ce programme informatique est toujours en développement, et le sera tout au long du projet ARGOS.

Résultats et discussion

La datation par microdensitométrie est difficile à établir pour les feuillus (peuplier et saule), car leur limite de cerne est peu marquée.

Concernant l'analyse des standards par μ EDXRF, les résultats obtenus sont cohérents pour la plupart des matrices et éléments (sauf concentrations proche de la limite de quantification et interférences). Concernant l'analyse par μ EDXRF des échantillons prélevés

DEVELOPPEMENT DE LA DENDROCHIMIE APPLIQUEE AUX SITES POLLUES

sur le site de Vieux-Charmont, les conditions d'analyses utilisées ont permis de détecter plusieurs éléments chimiques (Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti, P, Mn, S et Zn) dont l'étude est d'un grand intérêt pour suivre l'étendu d'une contamination sur un site pollué. Les analyses préliminaires (portant seulement sur quelques échantillons) du deuxième site d'étude ont permis de détecter et de quantifier un élément d'intérêt majeur pour l'étude de ce site : l'arsenic. En effet, cet élément, présent en très faible quantité dans les arbres, est néanmoins observable dans les échantillons prélevés sur le site. Ces résultats sont toutefois préliminaires : la datation n'ayant pas encore été réalisée, il n'est pas encore possible de corrélérer ces résultats avec les données du site (historique du site, piézomètres, pH, etc.). Sur les cartographies obtenues, l'évolution de la concentration en fonction des cernes d'arbres est identifiable et permet donc de suivre l'évolution temporelle de la concentration des éléments chimiques. De plus, on constate des corrélations entre l'évolution de plusieurs éléments chimiques au sein d'un même échantillon, ainsi que des variations de concentrations dû à l'anatomie de l'arbre (transition aubier/duramen). L'analyse par LA-ICP-MS des échantillons de Vieux-Charmont permet de détecter et de quantifier un grand nombre d'éléments (B, Na, Mg, Al, P, S, Cl, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Mo, Cd, Sb, Ba, Hg et Pb) avec des limites de détection très basses (ppm [$\mu\text{g/g}$] voir ppb [ng/g]) comparées à celles obtenues en μEDXRF . Dans les échantillons analysés, comme pour la μEDXRF on note la présence de corrélation entre certains éléments (par exemple entre Zn, Cd et Pb qui sont des polluants présents sur le site d'étude). De plus, on retrouve également des changements de concentration au niveau de la transition entre l'aubier et le duramen, un facteur important à prendre en compte lors des analyses dendrochimiques. Le nombre d'éléments détectés et quantifiés dans les planchettes de bois est beaucoup plus important en LA-ICP-MS qu'en μEDXRF , en raison des très bonnes limites de détection en spectrométrie de masse. Les concentrations obtenues pour les deux méthodes d'analyse sont du même ordre de grandeur mais il y a quand même des différences qui devront être corrigées en travaillant sur la quantification en LA-ICP-MS et les standards utilisés. En comparaison, la μEDXRF a l'avantage d'être rapide, non destructive et permet d'analyser des planchettes de grande taille alors que l'analyse par LA-ICP-MS est semi-destructive, plus difficile de mise en œuvre mais permet d'analyser un grand nombre d'éléments avec une très bonne limite de détection. Ces deux techniques sont donc complémentaires et c'est leur couplage qui va permettre une analyse dendrochimique exhaustive de l'échantillon.

Le programme ARGOS a permis d'obtenir des représentations graphiques des cartographies réalisées, mais également d'obtenir le profil de la concentration des éléments pour chaque ligne analysée et/ou la moyenne de plusieurs lignes. De plus, le programme a également permis de réaliser des traitements statistiques sur les résultats pour les deux techniques d'analyse, ce qui est essentiel pour l'interprétation dendrochimique des résultats. Enfin, il permet également de comparer les résultats des deux techniques d'analyse en comparant l'évolution de la concentration sur un échantillon pour chacune des techniques d'analyse.

Conclusions et perspectives

Afin de développer notre méthode, nous avons travaillé sur des carottes de peuplier et de bouleau prélevées par le laboratoire Chrono-Environnement sur le site de Vieux-Charmont (Bourgogne-Franche-Comté), friche industrielle autrefois soumise à une activité industrielle horlogère et automobile. Ces carottes ont ensuite été préparées, transformées en planchette et datées par l'INRAE puis analysées au BRGM. L'étude de ces planchettes a permis de révéler les atouts et limites de chaque technique d'analyse. La datation par microdensitométrie est difficile à établir pour les feuillus (peuplier et saule), car leur limite de cerne est peu marquée. L'analyse par μEDXRF a l'avantage d'être rapide, non destructive et de permettre d'analyser des planchettes de grande taille, alors que l'analyse par LA-ICP-MS est semi destructive, plus difficile de mise en œuvre, mais permet d'analyser un grand nombre d'éléments, dont les métaux présents dans les sols du site de Vieux-Charmont et que l'on retrouve dans bon nombre de sites et sols pollués français (Hg, Pb, As, etc.). Le programme informatique ARGOS qui a été développé dans le cadre de ce projet permet de traiter et fusionner les données obtenues à partir des différentes techniques analytiques (analyse rétrospective microdensitométrique, LA-ICP-MS et μEDXRF), mais aussi de leur appliquer des traitements statistiques.

Dans le cadre du projet, deux campagnes d'échantillonnage ont et vont avoir lieu dans les prochains mois afin de tester la potentialité de la méthode sur un site soumis à une forte contamination métallique et un site soumis à une contamination organique (pollution chlorée). L'échantillonnage de ces sites permettra de perfectionner les méthodes d'analyses mises en place et également d'introduire de nouvelles variables à l'interprétation des résultats (conditions météorologiques, comparaison avec des piézomètres, etc.). De plus, la micro-Tomographie à rayon X sera utilisée afin d'améliorer la datation qui est difficile pour les essences d'arbres étudiées. Des inter comparaisons sont prévues avec d'autres techniques d'analyse (e.g. l'ITRAX pour l'analyse μEDXRF). Le développement de l'analyse par LA-MC-ICP-MS pour l'analyse isotopique d'élément tel que le plomb permettant de retracer l'origine de la pollution est également envisagé. Enfin, le programme informatique continuera d'être développé et amélioré pour pouvoir notamment implémenté tout au long du projet les différents types de données acquises et utiles pour le projet (données météorologiques, données issues des différentes techniques d'analyses, statistiques, etc.), mais aussi pour leur représentation et leur traitement statistiques.

Remerciement

Merci à Nassim Belmokhtar et Philippe Rozenberg de l'INRAE pour l'échantillonnage et la datation des échantillons ainsi que leur expertise sur le domaine des arbres, à Maria Agudelo et Sébastien Kaskasian de TAUW pour l'échantillonnage et les informations fournies tout au long du projet ARGOS. Merci également à Claire Aupart, Sébastien Perret, Stéphane Gaboreau et toutes les personnes au sein du BRGM qui ont aidé au développement d'ARGOS. Enfin, merci à l'ADEME et en particulier à Helene Roussel pour le soutien fourni au projet.

Bibliographie

Collot, J. et al. (2023). Floristic survey, trace element transfers between soil and vegetation and human health risk at an urban industrial wasteland. *Journal of Hazardous Materials*, 459, 132169. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2023.132169>

Migeon, A. et al. (2009). Metal accumulation by woody species on contaminated sites in the north of France. *Water, Air, and Soil Pollution*, 204(1–4), 89–101. <https://doi.org/10.1007/s11270-009-0029-5>

DEVELOPPEMENT DE LA DENDROCHIMIE APPLIQUEE AUX SITES POLLUES

Polge, H. (1978). Fifteen years of wood radiation densitometry. *Wood Science and Technology*, 12(3), 187–196.
<https://doi.org/10.1007/BF00372864>