UMR 5805 – EPOC – Université Bordeaux 1 Environnements, Paléoenvironnements Côtiers et Océaniques

Master ENVOLH 1ère année

Etude des rapports entre éléments traces contenus dans une stalagmite du flanc occidental des Andes péruviennes à partir d'une technique de fluorescence X

Rapport de stage présenté par :

Rémi DAVID

Année universitaire 2007-2008



Stage encadré par P. Martinez, T. Corrège et B. Malaizé

Etude des rapports entre éléments traces contenus dans une stalagmite du flanc occidental des Andes péruviennes à partir d'une technique de fluorescence X

Résumé :

Depuis quelques années, l'intérêt pour les concrétions carbonatées karstiques augmente dans la communauté scientifique. Leur mode de formation fait qu'elles sont préservées de la plupart des facteurs érosifs, qu'elles peuvent fournir une information à très haute résolution temporelle de par le caractère annuel à saisonnier de leurs lamines, qu'elles sont en relation avec les conditions climatiques de surface tout en les moyennant, qu'elles sont un des rares proxys permettant d'accéder à la reconstitution des climats régionaux sur le continent. Cependant, le caractère récent de l'étude des spéléothèmes fait que les données concernant les possibilités qu'elles offrent, les techniques utilisables, et les relations qu'elles entretiennent avec leur environnement lors de leur formation, ne sont pas encore tout à fait exhaustives.

Cela laisse le champ ouvert à des expérimentations dans tous ces domaines pour approfondir notre connaissance de ces stalagmites. Ce stage s'est réalisé dans cet optique, c'est-à-dire qu'il a consisté à déterminer la faisabilité de l'emploi d'un outil particulier, le XRF core scanner, afin de déterminer des rapports entre éléments traces contenus dans ces spéléothèmes.

A l'issue de ce stage, il s'avère donc que cette méthode est utilisable, à condition de la coupler avec d'autres, afin d'avoir une approche globale de ces échantillons et de leur milieu de formation, sans quoi, toute interprétation devient fortement compromise par la complexité des interactions qui entrent en jeu.

Remerciements :

Je voudrais tout d'abord remercier mes trois maîtres de stages, Philippe Martinez, Thierry Corrège et Bruno Malaizé, pour leur bonne humeur et leur simplicité, mais aussi pour le déjeuner au restaurant qu'ils ont eu la générosité de m'offrir à Toulouse, et enfin pour la patience avec laquelle ils ont supporté mes retards...

Je voudrais aussi remercier Francis Sondag de l'IRD de Toulouse qui nous a accueillis en début d'année dans son laboratoire, ainsi que Patrice (n'a pas dit son nom) pour avoir bravé les indigènes afin de rapporter à la civilisation les précieuses stalagmites qui ont permis à mon stage d'avoir lieu.

Je tiens aussi à remercier Pierre Carbonel qui m'a permis de m'installer dans son bureau pendant les six semaines de stage au laboratoire EPOC, mais aussi Elsa Julien qui a déniché un vieux chauffage électrique quand dans ce bureau il faisait froid. Je pense aussi à la gentille dame dont je ne connais pas le nom mais qui s'est intéressée à ce que je faisais tout seul sur ce bureau devant mon écran.

Enfin, je remercie tous les gens de la classe de M1 qui ont amené une chaleureuse ambiance tout au long de l'année.

Et, pour finir, merci Alice, sans toi j'aurais certainement craqué avant la fin...

Sommaire

Introduction
I)- <u>Matériels et Méthodes</u> p 2
1)- Les spéléothèmesp 2
a)- Formationp 2
b)- Structure cristallinep 4
c)- Intérêt des spéléothèmes par rapport aux autres matériaux d'étudep 6
2)- Analyse des éléments tracesp 7
a)- L'incorporation des éléments traces dans les spéléothèmesp 7
b)- Les rapports élémentairesp 8
c)- L'analyse en X-Ray Fluorescence (XRF)p 8
Théoriep 8
Analyse élémentairep 9
Analyse élémentaire quantitativep 10
3)- Cadre environnemental des spéléothèmes étudiésp 11
II)- <u>Résultats et discussion</u> p 12
1)- Limites de détectionp 12
a)- Teneur minimale en éléments tracesp 12
b)- Choix de la largeur de mesurep 12
c)- Choix du voltagep 13
2)- Sélection des éléments d'intérêtp 14
3)- Analyse des rapports élémentaires de deux spéléothèmesp 15
Conclusion
Bibliographie

Introduction :

Les spéléothèmes sont des concrétions carbonatées qui se forment dans les environnements karstiques. Ils sont constitués de dépôts successifs de lamines. Celles-ci recèlent chacune dans leur composition élémentaire, la trace des conditions climatiques, hydrologiques, biologiques, géologiques,... qui régnaient lors de lors formation.

Depuis maintenant quelques années, ces enregistrements de l'histoire de la Terre suscitent de plus en plus l'attention de la communauté scientifique. De nombreux travaux ont ainsi été réalisés pour étudier au plus près la formation de ces concrétions.

Pour l'instant, les résultats ne sont pas encore de la dimension des espoirs qui sont placés dans ces nouveaux supports d'étude du climat passé, mais les efforts de recherche entrepris pour mieux comprendre et expliquer les nombreuses relations qui unissent la cristallisation de ces spéléothèmes et leur milieu devraient finir par porter leurs fruits et peut-être en faire l'un des proxys classiques utilisés en paléoclimatologie, au même titre que les carottages dans les sédiments marins ou dans les glaces polaires.

Ce stage consiste à déterminer la faisabilité de l'étude d'un spéléothème à l'aide d'un instrument non destructeurs pour les échantillons, peu couteux sur le long terme et rapide, le XRF core scanner d'Avaatech que l'université de Bordeaux 1 s'est procuré récemment.

J'ai choisi de faire ce stage plutôt qu'un autre car la perspective d'étudier quelque chose de nouveau, de moins encadré par les connaissances déjà établies sur le sujet, m'intriguait. De plus, le fait que ces spéléothèmes se rapportent à une période relativement récente m'a attiré car possiblement en lien avec des civilisations établies à l'époque dans la région.

I)- Matériels et Méthodes

1)- Les Spéléothèmes

a)- <u>Formation</u>

Lors de son passage dans l'atmosphère, l'eau de pluie va se charger en CO₂ jusqu'à atteindre un point d'équilibre où sa pCO₂ (pression partielle de CO₂ dans l'eau) sera fonction de la température de l'eau et de l'air, ainsi que de la pCO₂ de l'atmosphère (environ 380 p.p.m. actuellement). Cette concentration en CO₂ va influer sur le pH des eaux de pluie. En effet, plus la pCO₂ d'une eau sera forte, plus celle-ci aura des propriétés acides. Ceci est du à la formation d'acide carbonique selon la formule : CO₂ + H₂O <=> H₂CO₃. Le CO₂ étant plus soluble dans l'eau froide que chaude, les pluies hivernales auront tendance à être plus acides que les pluies estivales. On notera donc une variabilité saisonnière de ce facteur.

La deuxième étape d'enrichissement en CO₂ a lieu dans le sol lors de l'infiltration des eaux précipitées. Du fait de l'activité biologique (décomposition de l'humus, respiration par les racines des végétaux, ...) et des minéraux qu'il contient, la pCO₂ du sol sera plus élevée que celle de l'atmosphère, et donc que celle des eaux qui y parviennent. Celles-ci vont donc, une nouvelle fois, se charger en CO₂ et voir leur pH diminuer. Cette proportion sera donc fonction du couvert végétal (*Baker et al., 1998 ; Genty et al., 2001*), de la nature du sol, des différents types de roches traversées,...

Une fois acidifiée, l'eau devient agressive et peut dissoudre en traversant une roche calcaire, de 50 à plusieurs centaines de mg de carbonate de calcium par litre (500 mg/l en moyenne en climat tempéré). Le carbonate de calcium (CaCO₃) est le principal composé des roches calcaires. Cette dissolution du calcaire donnera un composé relativement instable : le bicarbonate de calcium (Ca(HCO₃)₂). En solution, il sera sous forme de Ca²⁺ + 2HCO₃⁻.

Ainsi, la formule complète de la réaction sera : CaCO₃ + H₂CO₃ Ca(HCO₃)₂ Ca²⁺ + 2HCO₃⁻



Figure 1: Schéma illustratif des reactions entrant en jeu dans la formation des spéléothèmes

Les eaux d'infiltration vont alors avoir un temps de résidence dans les sols qui sera fonction du régime des précipitations dans cette zone. Ainsi, plus l'intensité des précipitations sera élevée, plus le temps de résidence des eaux sera court car elles seront rapidement remplacées par les nouvelles pluies tombées. Ce temps de résidence jouera alors un rôle majeur dans l'enrichissement des eaux en divers éléments traces (Mg, Sr, Fe, Ba, K, Cl, Si, etc...). En effet, plus le temps de résidence sera long, plus ces eaux auront la possibilité de se charger en ces éléments. On pourra alors observer ces variations des précipitations sur la zone en mesurant la teneur en ces éléments dissous dans les eaux.

La phase de dissolution est alors terminée. Une nouvelle phase du processus de formation des spéléothèmes va alors débuter, la cristallisation.

La réaction de dissolution du calcaire $(CaCO_3 + H_2CO_3 Ca(HCO_3)_2 Ca^{2+} + 2HCO_3)$ étant facilement réversible (c'est ce que signifie le signe), la moindre variation de la pression partielle de CO₂ de l'air aboutit à un renversement de la situation et au dépôt de carbonate de calcium, plus ou moins pur, et cristallisé avec un dégagement de CO₂. C'est cette phase d'évaporation et de précipitation qui assure le concrétionnement et, par la même, la formation des spéléothèmes dans les cavités karstiques où la pCO₂ est inférieure à celle du sol.



Le terme spéléothème regroupe tout un éventail de formations. L'eau va tout d'abord s'écouler du plafond de la cavité et former diverses concrétions en fonction de l'intensité de l'écoulement.

Si celui-ci est faible, on obtient un dépôt annulaire de calcite qui, en croissant, construit un tube creux dans lequel l'eau circule. C'est ce que l'on nomme une fistuleuse (*figure 3*).

Si le canal intérieur d'une fistuleuse se colmate il peut se former une stalactite (*figure 4*) : le dépôt de calcite se fera alors par l'extérieur de la concrétion. Mais toutes les stalactites ne proviennent pas d'une fistuleuse. Elles peuvent naître directement à partir d'une hétérogénéité du plafond.

Si l'écoulement se fait sur une zone plus large, on assistera à la formation de draperies.

Ensuite, l'eau qui tombe du plafond va légèrement s'évaporer lors de sa chute et donc voir sa concentration en carbonate de calcium dépasser le seuil de saturation. Il se déposera ainsi de la calcite sur le sol, après dégazage de CO₂. Il se forme alors ce que l'on appelle une stalagmite (*figure 5*). Il n'y a jamais dans ce cas de canal central. Ce concrétionnement s'effectuant par l'extérieur, il sera constitué de couches successives de lamines de calcite. C'est donc ce type de formations qui sont en général utilisées pour les études paléoclimatologiques car la croissance de la concrétion est directe contrairement aux

stalactites, issues la plupart du temps de fistuleuses, dont la croissance se fait en deux étapes. Leur lecture est ainsi plus simple.

Si le plan de déposition est incliné, on pourra observer la formation de planchers stalagmitiques, plus étendus en surface mais moins haut que les stalagmites.

Stalagmite et stalactite associées vont pouvoir croître tant que les conditions de concrétion de carbonate de calcium seront réunies, et ce jusqu'à se rejoindre et former une colonne (*figure 6*).



Figure 6 : Formation d'une colonne



b)- Structure cristalline

Les deux carbonates de calcium : calcite et aragonite (*figure 7*), sont les composés essentiels des concrétions souterraines. Ils ont la même composition chimique $CaCO_3$ mais, en revanche, leur organisation géométrique cristalline est différente. C'est cela qui est à l'origine des diversités visibles des spéléothèmes.

Généralement, c'est l'aragonite qui précipite en premier puis, changeant de symétrie, elle se transforme en calcite (on l'appelle aragonite métastable). Calcite et aragonite sont toutes deux stables, mais à des conditions différentes de température et pression. En effet, l'aragonite est stable à pression plus élevée que la calcite et vice-versa. Seulement dans les conditions environnantes de température et de pression, l'aragonite est métastable, c'est à dire qu'elle se transforme spontanément en calcite. On pourrait donc supposer que l'aragonite des cavités s'est cristallisée selon ses propres conditions de stabilité (c'est à dire à pression partielle élevée).

La différence géométrique entre calcite et aragonite vient de leur système cristallin et de leurs symétries internes. Dans les ensembles cristallins, les cristaux sont souvent associés par paires, appelées macles. Or, une paire de cristaux, ayant individuellement une forme simple, donne une fois associée quelque chose de bien plus difficile à décrire car leur imbrication est généralement grande et décalée dans l'espace selon l'un des axes de symétrie. De plus la régularité des cristaux peut être altérée par des défauts divers (vides là où devrait se trouver un atome, atomes placés anormalement, etc...). Tout ceci explique la variabilité des minéraux cristallins. Malgré ces difficultés de description, les géologues ont défini 7 systèmes cristallins regroupés en 3 groupes.

Parmi ces systèmes cristallins, la calcite correspond au type de symétrie rhomboédrique et l'aragonite au type orthorhombique.



Figure 7 : cristaux de calcite et d'aragonite

La formule standard d'un cristal élémentaire de calcite est CaCO3, cependant l'atome de calcium peut être remplacé par un autre atome porteur de deux charges positives : le magnésium (Mg), le strontium (Sr), le baryum (Ba), le fer (Fe), le nickel (Ni), le cuivre (Cu), le Zinc (Zn), le cadmium (Cd), le manganèse (Mn), le radium (Ra), le cobalt (Co). La maille de ces cristaux va alors jouer un rôle majeur sur l'incorporation des éléments traces dans la calcite du spéléothème. En effet, suivant le rayon ionique de l'atome il pourra être incorporé dans un minéral de calcite, ou bien dans un minéral d'aragonite, car la maille orthorhombique de l'aragonite est plus espacée que la maille rhomboédrique de la calcite.

Ainsi, le strontium, le baryum et le radium auront plus de facilités à s'introduire dans les cristaux d'aragonite car leur rayon ionique est supérieur à celui du calcium (*Speer, 1983*). A l'inverse, magnésium, cobalt, fer, manganèse, cuivre, zinc et cadmium, dont le rayon ionique est inférieur à celui du calcium, se retrouveront eux en général dans la calcite (*Reeder, 1983*).

c)- Intérêt des spéléothèmes par rapport aux autres matériaux d'étude

Les archives continentales du climat semblent être les mieux à même de mettre en évidence les spécificités régionales. Cependant, pour la plupart d'entre elles (archives lacustres et de tourbières, séquences géologiques), les possibilités d'établir des chronologies fiables sur de longues périodes manquent. De plus, les taux de sédimentation sont très variables et des hiatus sédimentaires importants peuvent s'intercaler dans les séquences.

Enfin, ces archives sont soumises aux processus érosifs de surface et des perturbations post-dépositionnelles peuvent affecter la représentativité et la fiabilité des informations paléoclimatiques délivrées (bioturbation, pédogenèse, lessivages, altérations chimiques, etc.).

L'accès aux archives sédimentaires marines et aux archives glaciologiques a permis d'obtenir des enregistrements plus continus et plus longs, souvent à plus haute résolution. Néanmoins, le problème du calage chronologique des enregistrements persiste au-delà des limites de la datation par le ¹⁴C pour les archives marines et au-delà des limites du comptage des lamines annuelles de la glace pour les archives polaires. Cependant, ces enregistrements ne reflètent pas nécessairement l'évolution des différents paléoenvironnements terrestres avec leurs spécificités dans les expressions régionales d'événements climatiques donnés (transitions, événements climatiques abrupts, périodes froides ou tempérées, etc.).

Au cours des vingt dernières années, l'utilisation des spéléothèmes en tant qu'archives climatiques a fait l'objet d'un intérêt croissant. En effet, ces concrétions carbonatées de grotte, en particulier les stalagmites, présentent plusieurs avantages (*Couchou, 2006*):

- elles sont protégées de la plupart des facteurs érosifs et sont peu sensibles à la plupart des processus post-dépositionnels.

- elles peuvent être datées directement par des méthodes radiométriques, notamment par Th/U jusqu'à environ 500 ka.

- elles peuvent fournir des informations à très haute résolution temporelle, puisque leurs lamines (*figure 8*) peuvent se déposer saisonnièrement.

- les mécanismes de croissance des spéléothèmes sont sensibles aux conditions de surface, contrôlées par les fluctuations climatiques et enregistrent aussi bien les changements à long terme qu'à court terme.



Figure 8 : Coupe de stalagmite avec lamines visibles

Même s'ils ne procurent pas, pour l'instant, de données quantitatives du climat (température, pluviosité), les spéléothèmes constituent l'un des rares supports susceptibles de fournir des informations sur la variabilité régionale du climat avec une haute résolution temporelle et ceci dans un cadre chronologique dont la précision et la fiabilité sont comparables, voire supérieures à celles obtenues en milieu marin.

2)- Analyse des éléments traces

a)- L'incorporation des éléments traces dans les spéléothèmes

Tous les spéléothèmes, quelle que soit leur composition minérale principale, contiennent des constituants mineurs (0,1-1%), traces (<0,1%) et ultra-traces (ppm) (*Christian*, 1994).

La présence d'éléments traces et mineurs dans les eaux d'alimentation peut influencer la précipitation en modifiant la cristallographie et la composition des spéléothèmes. Les éléments les plus fréquemment incorporés dans la structure minérale des spéléothèmes sont le Sr et le Mg, mais on rencontre aussi occasionnellement Ba, Fe, Ni, Cu, Mn, Ra, etc.

La composition en éléments traces d'un cristal peut renseigner sur les paramètres environnementaux au moment de sa formation : température, intensité des précipitations, nature de l'encaissant, cheminement de l'eau à travers le karst, etc.

Les variations de concentration de l'eau en éléments traces peuvent être liées :

- au temps de résidence de l'eau d'infiltration dans le karst (fonction notamment de l'intensité des précipitations, du taux de recharge ou de la quantité de précipitations efficaces)

- à la précipitation de calcite dans des poches d'air de la zone vadose, au cours du cheminement de l'eau, en amont du spéléothème (favorisée lors des épisodes de sécheresse ou de faibles écoulements)

- à une dissolution préférentielle de Mg et de Sr par rapport au Ca

Le temps de contact de l'eau avec la roche peut varier également en fonction de son itinéraire. Celui-ci dépend de la profondeur de la cavité et de la nature du système de drainage. La structure de drainage de la zone non saturée du karst est hiérarchisée (*Delannoy et al., 1999 ; Destombes et al., 1997 ; Perrette, 1998*). Lorsque le système de microfissures est saturé, les conduits plus larges prennent en charge l'excédent d'eau et l'évacuent plus rapidement. La vitesse de circulation dans ces deux systèmes étant radicalement différente, le contenu en éléments traces des eaux issues de chacun sera également différent. Par conséquent, des spéléothèmes contemporains alimentés par ces sources enregistreront des informations différentes.

Des processus de surface peuvent également intervenir sur la composition chimique des eaux d'infiltration et donc sur celle des spéléothèmes. Ainsi, l'activité biologique, en enrichissant le sol en CO₂, pourrait augmenter le lessivage des cations du sol (*Hellstrom et McCulloch, 2000*). L'intensité des précipitations influence également le taux d'érosion du sol et par conséquent la concentration des eaux d'infiltration en éléments traces. Par exemple, les concentrations en Sr, Ba et U atteignent des valeurs minimales durant les épisodes les plus humides reflétant ainsi une augmentation de l'altération des sols, tandis que durant les périodes plus froides et sèches, les concentrations en éléments traces sont plus fortes (*Ayalon et al., 1999*; *Bar-Matthews et al., 1999*).

Par ailleurs, les spéléothèmes présentent des variations en éléments traces (Sr, Mg, P, Na) à cyclicité annuelle, en plus des variations sub-annuelles et à plus long terme. Cette cyclicité peut permettre de calculer le taux de croissance (voire de dater le début de croissance) des spéléothèmes en l'absence de lamines visibles (*Fairchild et al., 2001 ; Huang et al., 2001 ; Kuczumow et al., 2003*). L'origine de cette saisonnalité est variable selon l'élément considéré. Les deux principaux facteurs contrôlant l'incorporation des éléments traces sont :

- la concentration de la solution (variable en fonction de la contribution des sources et du taux de recharge)

- la disponibilité en eau ou la quantité de précipitations efficaces (la concentration en éléments traces augmente dans la solution lorsque le climat est plus sec). D'autres paramètres peuvent intervenir, tels que la vitesse de croissance (qui affecte principalement Sr et Na) et la température de précipitation (surtout pour Mg).

b)- Les rapports élémentaires

Le rapport d'un élément trace au calcium en solution est lié au même rapport dans une phase solide homogène par un coefficient de partage ou de distribution (KD). Par exemple pour le Mg : KD = (Mg/Ca)calcite/(Mg/Ca)solution. Il apparaît que le coefficient de distribution du Mg varie avec la température, contrairement à celui du Sr, qui varie principalement avec la vitesse de croissance du cristal (*Burton et Walter, 1991 ; Huang et Fairchild, 2001 ; Lorens, 1981 ; Morse et Bender, 1990 ; Mucci, 1987 ; Tesoriero et Pankow, 1996*). Ainsi, en théorie, les paléotempératures de précipitation pourraient être calculées à partir du contenu en Mg de la calcite des spéléothèmes.

Toutefois, cela impliquerait que la concentration en Mg²⁺ des eaux d'alimentation reste constante, ce qui, en réalité, est rarement le cas. Il a donc été proposé d'utiliser les variations du rapport Mg/Sr dans les spéléothèmes comme paléothermomètre (*Gascoyne, 1983*; *Schwarcz et al., 1982*). Mais là encore, cette application n'est valide que si les processus qui alimentent l'eau en Mg et Sr sont identiques.

c)- L'analyse en X-Ray Fluorescence (XRF)

Théorie

Bien que plus généralement connue pour son utilisation diagnostique dans le champ médical, l'utilisation de rayons X est à la base de bien d'autres techniques de mesure, dont la spectrométrie par Fluorescence de Rayons X (XRF).

Elle est utilisée pour identifier des éléments dans une substance et les quantifier pour finalement déterminer la composition élémentaire de sa matière. Un élément est identifié par deux paramètres qui lui sont caractéristiques, sa longueur d'onde d'émission de Rayons X (_) et son énergie (E). La quantité d'un élément présent est quantifiée en mesurant l'intensité (I) de son émission caractéristique.

Tous les atomes ont un nombre fixé d'électrons répartis sur des orbites autour du noyau. La spectrométrie XRF utilise l'activité dans les trois premières orbites électroniques : K, L, et M (lorsque K est proche du noyau).

Ainsi, des photons de haute énergie (Rayons X) sont émis à partir d'une source (le tube de Rayons X) et viennent frapper l'échantillon (*figure 9*). Ces photons ont assez d'énergie pour aller heurter des électrons des couches proches du noyau (K et L) et les éjecter hors de leur orbite. Quand cela se produit, les atomes deviennent des ions, instables. Un électron d'une orbite extérieure (L ou M) prendra alors la place nouvellement vacante à l'orbite intérieure, pour permettre à l'atome de retrouver sa stabilité.



Figure 9 : Provocation et détection de la fluorescence de rayons X

Lorsqu'un électron d'une orbite extérieure passe sur une orbite intérieure, il émet une énergie caractéristique. Cette énergie est connue, il s'agit d'un photon de Rayons X secondaires. On appelle ce phénomène la fluorescence. Les Rayons X secondaires produits sont caractéristiques d'un élément spécifique. L'énergie émise (E), du photon de Rayons X fluorescents, est déterminée par la différence d'énergie entre orbites, initiale et finale.

Ce phénomène est décrit par la formule $\mathbf{E} = \mathbf{h.c.}^{-1}$ (où « h » est la constante de Planck; « c » est la vitesse de lumière; et « _ » est la longueur d'onde caractéristique du photon).

Les énergies sont inversement proportionnelles aux longueurs d'onde et caractéristiques de chaque élément. Par exemple, l'énergie K _ pour le Fer (Fe) est de 6,4 keV. Les spectres obtenus en spectrométrie XRF sont, en général, de la forme : Énergie (E) = f (Intensité (I)).

Analyse élémentaire

La spectrométrie XRF est devenue la technique de prédilection de beaucoup d'analystes pour déterminer la composition en éléments d'un échantillon. Elle permet de les identifier rapidement et facilement, ainsi que de les quantifier sur une large gamme de concentrations. Elle ne détruit pas l'échantillon et en exige peu. De plus, le temps d'analyse est en général très rapide. Ces facteurs entraînent une réduction significative des coûts, comparés à d'autres techniques.



A l'inverse, les techniques d'analyse élémentaire en phase aqueuse exigent généralement une préparation destructrice de l'échantillon et requièrent du temps. De plus, elles nécessitent souvent l'emploi d'acides concentrés ou autres matériels radioactifs. Ainsi, non seulement l'échantillon est détruit, mais des liquides polluants sont produits durant le processus d'analyse et devront être retraités. Tous ces facteurs expliquent le coût relativement élevé par échantillon analysé. Cependant, si les concentrations en éléments recherchés sont de l'ordre du p.p.m., voire moins, le recours à l'analyse en phase aqueuse va s'avérer nécessaire.

Toutes les techniques d'analyses élémentaires sont sujettes à des interférences, tant chimiques que physiques, et les valeurs de mesure obtenues doivent être corrigées, compensées, de façon à obtenir des résultats adéquats. Ainsi, dans la plupart des techniques de mesure en phase aqueuse, les résultats sont rectifiés grâce à des méthodes complexes de préparation des échantillons, des modifications de l'instrumentation, ou encore des corrections mathématiques.

En spectrométrie XRF, l'interférence principale provient de la présence d'éléments dans l'échantillon qui peuvent influencer les résultats de l'analyse (effets de matrice). Néanmoins, ces interférences sont relativement bien connues et décrites. Les progrès réalisés en matière d'instrumentation et les corrections mathématiques intégrées au logiciel du système permettent maintenant de les corriger rapidement et facilement. Dans certains cas, la géométrie de l'échantillon peut, elle aussi, affecter l'analyse spectrométrique en XRF. Ceci pourra être évité efficacement en choisissant une région d'échantillonnage adéquate, en polissant l'échantillon, ou encore en le réduisant en poudre.

L'analyse élémentaire quantitative en spectrométrie XRF est obtenue via des méthodes empiriques : courbes d'étalonnage établies grâce aux valeurs d'échantillons standards. Ces valeurs standard sont ensuite utilisées pour établir un modèle. Il correspondra au spectre type de réémission de rayonnement fluorescent observé pour chaque élément, à une intensité donnée de rayons X émis par le tube de l'appareil.

Ce modèle permet ainsi d'obtenir immédiatement, par le biais d'un logiciel de traitement des données (WinAxill Batch), un spectre représentant la quantité relative d'un élément dans l'échantillon le long de l'axe de mesure, sans avoir à perdre de temps à réaliser la courbe d'étalonnage individuelle de chaque élément présent dans l'échantillon.

Cette quantité sera exprimée en nombre de coups reçus par seconde, sur la surface d'ouverture de l'opercule de mesure. L'ouverture de cet opercule va jouer sur le niveau de définition des mesures. Ainsi, plus celui-ci sera réduit, plus les mesures seront de haute définition, et inversement. Le XRF Avaatech core scanner utilisé à l'Université de Bordeaux 1 permet, en théorie, d'effectuer des mesures jusqu'à 100_m de pas. Cependant, il semble qu'en pratique la mesure soit alors faussée par la composition élémentaire des panneaux obturant la surface de mesure. On obtient, en effet, un spectre de composition élémentaire qui retrace plus celle de ces panneaux que celle de l'échantillon.

3)- Cadre environnemental des spéléothèmes étudiés

Parmi les sept spéléothèmes recueillis par les chercheurs de l'IRD de Toulouse, deux d'entre eux nous ont été confiés pour réaliser cette étude. Ils proviennent tous deux de la même zone, située sur le flanc oriental des Andes péruviennes qui surplombe le bassin amazonien. L'un provient de la Cueva des Esperanza (ES) à 1900 mètres d'altitude, l'autre de la Cueva d'El Dorado (DO) à 2000 mètres. Ils se sont formés sur le même bassin versant et,

pour la Cueva de Esperanza, un suivi hydrologique quotidien de la grotte a été réalisé. Malheureusement, nous ne disposons pas de ces données.



Figure 10 : Carte topographique de la zone d'étude avec positionnement des grottes

Figure 11 : Photo satellite de la zone avec grottes

Le climat de la zone est principalement régit par trois facteurs :

- Le déplacement saisonnier de l'Inter Tropical Convergence Zone (ITCZ) qui détermine une alternance saison sèche/saison humide.

- Les descentes vers le nord des masses d'air polaire arctique (fronts froids) qui sont fréquentes en hiver et peuvent atteindre de très basses latitudes en étant canalisées par les reliefs. Elles induisent des pluies frontales qui diminuent la rigueur de la saison sèche hivernale.

- Les oscillations aléatoires de la température des eaux de surface dans le pacifique équatorial qui, par couplage avec la circulation atmosphérique générale, induisent une très forte variabilité pluviométrique. Ainsi, en période d'El Nino, la partie occidentale du bassin amazonien voit les précipitations s'accentuer.

Sur la période allant de 10500 à 8000 ans B.P., on constate une remontée vers le nord de la forêt à Araucaria, une plus grande aridité dans les régions du centre et du sud-est du Brésil, la permanence d'un climat humide et chaud sur l'Amazonie orientale, et une forte baisse du lac Titicaca (*L. Martin et al., 1996*). Ces résultats laissent supposer un stationnement de l'ITCZ bien plus au nord qu'à l'actuel durant l'été austral. En effet, à cette époque, les paramètres d'excentricité de l'orbite terrestre et de précession des équinoxes faisaient que les étés étaient plus froids et les hivers plus chauds, ce qui aurait induit un forçage essentiellement astronomique du climat, et les évènements El Nino auraient été inhibés.

Sur la période allant de 8000 ans B.P. à l'actuel, les résultats obtenus sur les modifications du couvert végétal laissent penser que le continent amérindien subissait des « méga El Nino », pouvant entrainer des incendies dans les zones de sécheresse.

II)- Résultats et discussion

1)- Limites de détection

a)- Teneur minimale en éléments traces

Le XRF core scanner d'Avaatech permet de mesurer les teneurs en éléments contenus dans un échantillon. Néanmoins, ses capacités de détection ont des limites et ces limites sont propres à chaque élément analysé. Ainsi, les concentration en ppm (*figure 12*) nécessaires à la détection par cette machine ont été déterminées à partir de l'étude de sédiments en provenance d'Atlantique nord (*Richter et al., 2006*) :

Elément	Mg	Al	Si	Р	S	K	Ca
Limite de détection	20000	2000	1000	500	500	400	200
	Ti	Mn	Fe	Sr	Zr	Ba	Pb
	500	100	45	5	20	40	10

Figure 12 : Limites de détection du XRF core scanner (en ppm)

b)- Choix de la largeur de mesure

Le XRF core scanner permet de choisir une largeur de mesure qui peut descendre jusqu'à 0,1 mm. Cependant, l'ouverture doit être suffisamment grande pour que les résultats obtenus correspondent réellement à la mesure des proportions en éléments contenus dans l'échantillon et non pas à la composition élémentaire des pièces qui composent le dispositif de mesure.

En effet, lorsque l'on réalise des essais successifs avec un même échantillon, en faisant varier la dimension de l'ouverture, on s'aperçoit que les résultats ne coïncident pas. Ainsi, les spectres élémentaires obtenus à partir d'un spéléothème en faisant passer la taille de l'ouverture de 0,1 à 0,2 puis 1 mm, montrent clairement un changement de proportions des éléments, alors qu'il s'agit du même échantillon.

On constate qu'avec une ouverture de 0,1 mm, les éléments rencontrés en majorité sont le Rh, le Fe et le Mn ; alors que le Ca est, lui, paradoxalement peu représenté (*figure 13*).

Lorsque l'on passe à 0,2 mm, la proportion de Ca augmente légèrement, mais reste bien en-dessous de la réelle composition du spéléothème (*figure 14*). C'est donc toujours le matériel de mesure qui est représenté et pas vraiment l'échantillon. Il faut aller jusqu'à une ouverture d'1 mm pour obtenir des résultats satisfaisants et réellement représentatifs de la composition élémentaire de l'échantillon (*figure 15*).



Figure 13 : Spectre obtenu à 0,1mm (spéléo.) Figure 14 : Spectre à 0,2mm (spéléo.)

Figure 15 : Spectre à 1mm (spéléo.)

c)- Choix du voltage

Chaque voltage utilisé lors de l'émission des rayons X correspond à une gamme d'éléments de numéros atomiques différents. En effet, l'énergie nécessaire à l'éjection d'un électron hors de son orbite autour du noyau, dont va dépendre le rayonnement de fluorescence X, va être plus importante pour un atome de taille importante que pour un plus petit. Trois voltages sont disponibles avec le XRF core scanner : 10, 30 et 50 keV.

Lorsque l'on mesure la proportion en éléments d'un échantillon à un certain voltage, on obtient toute la gamme des atomes dont la taille est suffisamment faible pour pouvoir voir un de leurs électrons quitter son orbite atomique. Ainsi, à 10 keV, on mesure les proportions en Al, Si, Cl, S, K, Ca, Ti, Mn, Fe et Rh ; à 30 keV ce seront Zn, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Ru, Pd, Cd, In, Pb et Bi ; enfin à 50 keV on mesurera Ag, Sn, Te et Ba.

Cependant, certains éléments comme Fe, Rh, Rb, Sr, Zr, Sn et Ag se retrouvent à cheval sur deux gammes de voltage. On peut alors vérifier si les mesures réalisées à deux voltages différents sont comparables ou pas. En prenant ici pour exemple le cas du Sr contenu dans un spéléothème, on peut constater que cet élément est mieux détecté à 30keV qu'à 50, mais aussi et surtout, que les quantités mesurées à chaque millimètre de l'échantillon sont proportionnelles de l'un à l'autre des deux voltages (*figure 16*). Il semble donc possible de comparer les proportions obtenues entre deux voltages différents. Ce résultat prouve aussi que les proportions obtenues représentent bien la composition élémentaire de l'échantillon et non pas un artefact de mesure qui aurait un comportement aléatoire.

Figure 16 : Relation entre les valeurs des teneurs en Sr mesurées à 30 et 50 keV (exprimées en coups détectés par période de mesure)



2)- Sélection des éléments d'intérêt

Les éléments qui seront étudiés sont ceux qui traduisent l'évolution d'un facteur climatique, hydrologique, géologique, ... qui a joué un rôle dans la détermination de la teneur en cet élément dans les différentes lamines qui composent le spéléothème. Ainsi, les éléments sélectionnés pour cette étude seront le Br, le Sr, le Cl et le Ba. Le Mg qui apparait pourtant comme l'élément phare en matière de détermination des paléotempératures, n'est malheureusement pas de numéro atomique assez grand pour être détecté au XRF core scanner.

La correspondance entre les proportions en éléments et les facteurs qui ont joué au moment de leur incorporation n'est pas simple (*cf. I)-2)-a*)-) et on peut lire des analyses différentes suivant les articles scientifiques que l'on consulte. Ainsi, pour « *Desmarchelier et al. , 2006* », Mg, Sr et Ba seraient des indicateurs des paléotempératures et Cl, Br et U seraient des indicateurs du taux de précipitations sur le bassin versant de la cavité karstique où s'est formé la stalagmite. Mais pour « *Burton et Walter, 1991 ; Huang et Fairchild, 2001 ; Lorens, 1981 ; Morse et Bender, 1990 ; Mucci, 1987 ; Tesoriero et Pankow, 1996* », la teneur en Sr dépendrait plutôt de la vitesse de croissance du cristal et seul le Mg serait lié à la température. De la même manière, pour « *Sundqvist et al. , 2007* », les rapports Mg/Ca et Sr/Ca sont positivement corrélés alors que, pour « *Roberts et al. , 1998* », ces deux rapports sont anticorrélés.

L'analyse de cette bibliographie pousse à croire que les liens entre les différents facteurs physico-chimiques et les teneurs en ces différents éléments sont extrêmement complexes et fortement relatifs à la zone d'étude. En effet, les interactions qui conduisent à ces variations de proportions élémentaires sont très nombreuses et aucune ne semble pouvoir être négligée. Une étude approfondie de l'ensemble de ces facteurs sur la zone de prélèvement du spéléothème est donc la condition sine qua none à une possible interprétation des résultats.

Les chercheurs de l'IRD de Toulouse nous on confié avoir réalisé un suivi hydrologique quotidien de la grotte. Cependant, les données de ce suivi ne nous ayant pas été fournies, il paraîtrait fort hasardeux de tenter de mener une interprétation de nos résultats, en termes climatiques, hydrologiques, ou autres.

Les données recueillies sur les deux stalagmites de la Cueva de Esperanza (ES) et de la Cueva d'El Dorado (DO) lors de cette étude permettent néanmoins d'établir des corrélations entre différents rapports élémentaires.

3)- Analyse des rapports élémentaires de deux spéléothèmes

La première stalagmite étudiée est celle récupérée dans la Cueva de Esperanza. Une datation carbone 14, réalisée à l'IRD de Toulouse, a permis d'établir l'âge de sa base et celui de son sommet. Ainsi, la base s'est formée à 10000 ans B.P. et le sommet à 6900 ans B.P.

Après un scan au XRF core scanner, on obtient un profil de la teneur en chaque élément le long de l'axe central du spéléothème. Les teneurs sont exprimées en coups, c'est-à-dire en nombre de rayons X réémis par fluorescence par les atomes de cet élément présent dans la roche sur la durée de chaque pas de mesure (ici 30secondes).

Les données ainsi obtenues doivent ensuite être « filtrée » en les confrontant à celle obtenues pour des « blancs ». Pour cela, nous avons passé au scan une plaque d'aluminium et une lame de verre. Les teneurs en ces éléments sont sensées y être nulles, or on s'aperçoit qu'une faible teneur est quand même tjrs détectée (*figure 17*). On l'associe au « bruit de fond » de l'instrument de mesure et on remet les données, en quelque sorte, au zéro en soustrayant à toutes les valeurs la valeur minimale trouvée sur l'un des deux blancs.

	CI	Ca	Sr	Br	Ва
Spéléothème	1615	219281	90	15	156
Aluminium	1488	2160	34	19	106
Verre	1614	22097	138	42	301

Figure 17 : Mesure des blancs pour chaque élément d'intérêt

Les résultats obtenus pour ES après filtration du « bruit » sont représentés sur la *figure* 18.





Longueur de scan (mm)

On peut voir que le Br est très peu présent tout au long du profil. Le Ba est en teneur plus importante, mais on ne note pas de réel signal interprétable, seulement une teneur à peu près constante à l'approximation de mesure près. Le Sr et le Cl, en revanche, présentent tout deux des variations de teneur cycliques, avec des cycles courts intégrés dans des cycles plus longs.

Nous avons donc sélectionné ces deux éléments et les avont rapporté au Ca qui est le composant majeur de la calcite et de l'aragonite qui constituent le spéléothème (*figure 19*).

Figure 19 : Profils des rapports élémentaires du Cl et du Sr avec le Ca sur ES



En inversant les valeurs de l'axe du rapport Sr/Ca, on peut mieux apprécier la corrélation négative qui semble lier ces deux rapports élémentaires. Néanmoins, cette corrélation n'est pas parfaite. En effet, sur la partie gauche du profil, les hausses et les baisses de Sr/Ca interviennent légèrement avant celles de Cl/Ca. Puis, la tendance s'inverse peu à peu et les variations de Cl/Ca finissent par précéder celles de Sr/Ca. Les amplitudes de ces variations sont elles aussi différentes entre les deux rapports.

« *Desmarchelier et al* ». interprètent les variations de la teneur en Cl comme un indice des paléoprécipitations et celles du Sr comme celui des paléotempératures. Peut-être pouraiton voir dans ces inversements d'ordre, un changement dans les relations de forçage d'un de ces facteurs sur l'autre.

La seconde stalagmite provient, elle, de la Cueva d'El Dorado. Aucune datation n'a été effectuée dessus. Après l'avoir scannée elle aussi, on obtient de nouveaux profils des éléments sélectionnés. Ceux-ci sont ensuites normalisés en rapportant la moyenne de la teneur en Ca de ce spéléothème à celle de l'autre, puis en multipliant toutes les valeurs de l'échantillon le moins concentré par ce facteur : *teneur moyenne en Ca de ES/teneur moyenne en Ca de DO*. Cela revient à mettre les deux stalagmites au même niveau de densité et permet ainsi de rehausser les valeurs un peu faibles de DO, afin d'avoir une meilleure visibilté des variations de teneurs élémentaires. Le rapport aux blanc est lui aussi réalisé en soustrayant une nouvelle fois le « bruit de fond à ces valeurs ». On obtient la *figure 20*.

Figure 20 : Profils exprimés en coups des éléments étudiés sur DO



Comme sur l'autre échantillon, le Br est peu représenté ici. Le Cl montre un profil douteux avec deux grands pics et pas d'autres réelles variations. Le Sr et le Ba, en revanche, semblent plus adéquats à une analyse et présentent des variations plus cycliques.

Les rapports Sr/Ca et Ba/Ca sont donc réalisés (figure 21).



Les variations de ces deux rapports semblent être positivement corrélées. Ceci rejoindrait alors les résultats de « Roberts et al. , 1998 » qui précisent que ces rapports reflètent les processus hydrochimiques de la zone surplombant la grotte. La corrélation n'est cependant pas parfaite et les explications à trouver pour ces différences peuvent avoir maintes origines possibles.

Conclusion:

L'analyse de ces spéléothèmes devait établir la faisabilité de cette méthode utilisant le XRF core scanner pour déterminer les teneurs en éléments traces de ces stalagmites.

L'instrument permet bel et bien d'obtenir des résultats. Cependant, sans une multitude d'informations préalablement recueillies dans l'environnement qui jouxte les cavités karstiques où se forment ces dépôts, les résultats obtenus sont vides de sens. En effet, les relations entre les teneurs en éléments traces de ces stalagmites et les conditions physicochimiques qui régissent le milieu sont complexes, et l'interprétation de tels résultats nécessite de les avoir déterminées au préalable.

De plus, le XRF d'Avaatech ne permet pas de mesurer les teneurs en Mg des échantillons qui, au vu des nombreux articles publiés sur le sujet, semble être le principal élément utilisé dans la reconstruction des conditions climatiques passées à partir de ce genre de stalagmites.

Néanmoins, en combinant ce proxy avec d'autres méthodes plus traditionnelles, plus lentes, mais aussi plus précises (vérification des concentrations) comme les analyses en phase liquide, il serait sans aucun doute possible d'arriver à tirer des conclusions satisfaisantes de ce genre d'échantillons, tout en profitant aussi du faible coût et de la rapidité d'une analyse en fluorescence de rayons X.

Bibliographie

- Baker, A., Genty, D., Dreybrodt, W., Barnes, W. L., Mockler, N. J. et Grapes, J. (1998). Testing theoretically predicted stalagmite growth rate with recent annually laminated samples: Implications for past stalagmite deposition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62 (3), 393_404.
- Speer, J. A. (1983). Crystal chemistry and phase relations of orthorhombic carbonates. *Review of Mineralogy*, 11, 145_225
- **Reeder, R. J.** (1983). Crystal chemistry of the rhombohedral carbonates. *Review of Mineralogy*, 11, 1–47.
- Christian, G. D. (1994). Analytical chemistry. Wiley, New York, p. 11.
- Delannoy, J. J., Peiry, J. L., Perrette, Y. et Destombes, J. L. (1999). Articulation des aspects expérimentaux, théoriques et méthodologiques de l'étude d'un système karstique à des fins environnementales : le laboratoire de Choranche (Vercors-France). *Colloque européen-Karst 99, Mende, 10_15 septembre 1999*, supplément n°xxviii, Etudes de géographie physique, 77_82.
- Hellstrom, J. et McCulloch, M. (2000). Multi-proxy constraints on the climatic significance of trace element records from a New-Zealand speleothem. *Earth and Planetary Science Letters*, 179, 287_297.
- Ayalon, A., Bar-Matthews, M. et Kaufman, A. (1999). Petrography, strontium, barium and uranium concentrations, and strontium and uranium isotope ratios in speleothems as palaeoclimatic proxies: Soreq Cave, Israel. The Holocene, 9 (6), 715_722.
- Bar-Matthews, M., Ayalon, A., Kaufman, A. et Wasserburg, G. J. (1999). The Eastern Mediterranean paleoclimate as a reflection of regional events: Soreq cave, Israel. *Earth and Planetary Science Letters*, 166, 85_95.
- Fairchild, I. J., Baker, A., Borsato, A., Frisia, S., Hinton, R. W., McDermott, F. et Tooth, A. F. (2001). Annual to sub-annual resolution of multiple trace-element trends in speleothems. *Journal of the Geological Society*, 158 (5), 831_841.
- Huang, Y. M., Fairchild, I. J., Borsato, A., Frisia, S., Cassidy, N. J., McDermott, F. et Hawkesworth, C. J. (2001). Seasonal variations in Sr, Mg and P in modern speleothems (Grotta di Ernesto, Italy). *Chemical Geology*, 175, 429_448.
- Kuczumow, A., Genty, D., Chevallier, P., Nowak, J. et Ro, C. U. (2003). Annual resolution analysis of a SWFrance stalagmite by X-ray synchrotron microprobe analysis. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 58 (5), 851–865.
- Burton, E. A. et Walter, L. M. (1991). The effects of PCO2 and temperature on magnesium incorporation in calcite in seawater and MgCl2-CaCl2 solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 777_785.
- Lorens, R. B. (1981). Sr, Cd, Mn and Co distribution coefficients in calcite as a function of calcite precipitation rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45 (4), 553–561.
- Morse, J. W. et Bender, M. L. (1990). Partition coefficients in calcite: Examination of factors influencing the validity of experimental results and their application to natural systems. *Chemical Geology*, 82, 265_277.
- **Mucci, A.** (1987). Influence of temperature on the composition of magnesian calcite overgrowths precipitation from seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 1977–1984. Tesoriero, A. J. et Pankow, J. F. (1996). Solid solution partitioning of Sr2+, Ba2+, and Cd2+ to calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60 (6), 1053–1063.
- Schwarcz, H. P., Gascoyne, M. et Harmon, R. S. (1982). Applications of U-series dating to problems of Quaternary climate. *In*: M. Ivanovich et R. S. Harmon (Eds.), *Uranium-series disequilibrium applications to environmental problems*, Oxford University Press, Oxford, pp. 326–350.
- Gascoyne, M. (1983). Trace element partition coefficients in the calcite-water system and their paleoclimatic significance in cave studies. *Journal of Hydrology*, 61 (1_3), 213_222.
- **Desmarchelier et al.** (2006) Rapid trace element analysis of speleothems by ELA-ICP-MS. Chemical Geology 231 (2006) 102–117.
- **Roberts et al.** (1998) Annual trace element variations in a Holocene speleothem. Earth and Planetary Science Letters 154_1998.237-246.
- **Richter, T.** (2006) The Avaatech Xrf core sacanner : Technical description and applications to NE Atlantic sediments. Geological Society London, Special publications 267, 39-50.
- Couchou, I (2006) Etude pétrographique et isotopique de spéléothèmes du sud-ouest de la France formés en contexte archéologique, Contribution à la connaissance des paléoclimats régionaux du stade isotopique 5. THÈSE présentée à l'Université Bordeaux 1 UFR des Sciences de la Terre et de la Mer Ecole doctorale de Sciences du Vivant, Géosciences et Sciences de l'Environnement.