



HAL
open science

Utilisation des isotopes stables de Cd, Zn, Cu, Ni et Pb pour quantifier le compartiment échangeable des éléments trace métalliques et de $\delta^{66}\text{Zn}$ pour tracer les contaminations polymétalliques

Yann Sivry

► **To cite this version:**

Yann Sivry. Utilisation des isotopes stables de Cd, Zn, Cu, Ni et Pb pour quantifier le compartiment échangeable des éléments trace métalliques et de $\delta^{66}\text{Zn}$ pour tracer les contaminations polymétalliques. Planète et Univers [physics]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2008. Français. NNT : . tel-00375351

HAL Id: tel-00375351

<https://theses.hal.science/tel-00375351>

Submitted on 14 Apr 2009

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.

en vue de l'obtention du

Doctorat de l'Université de Toulouse

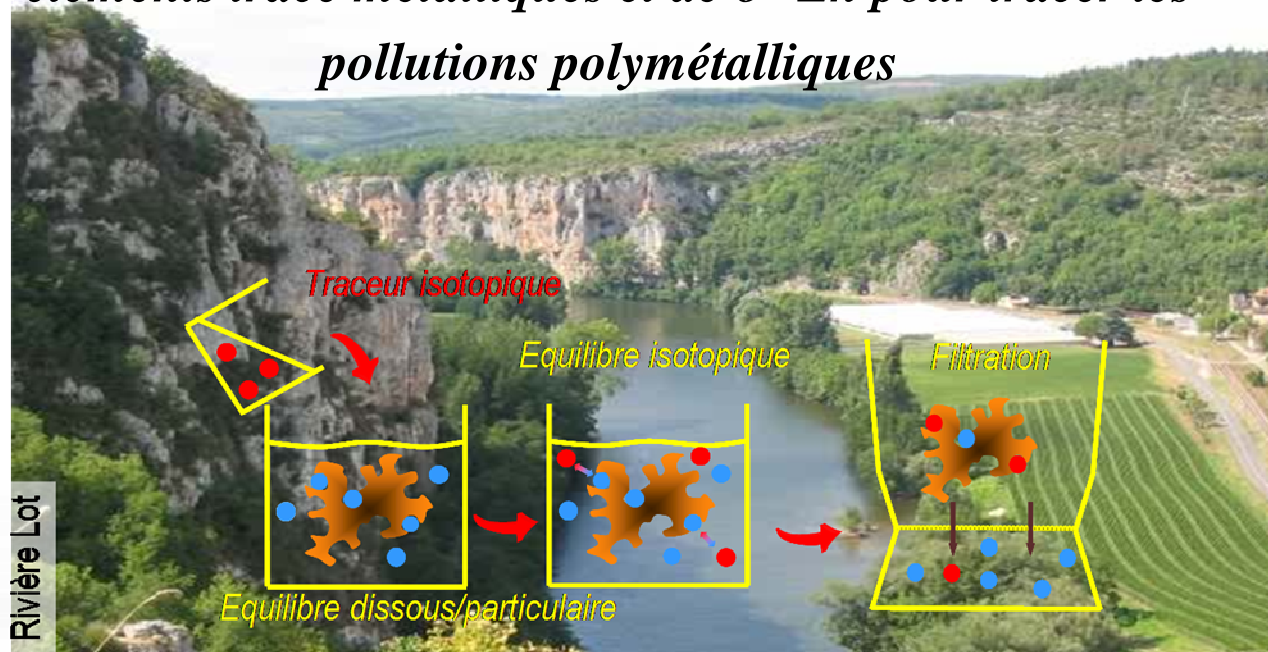
délivré par : l'Université Toulouse III-Paul Sabatier

Spécialité : *Géochimie Isotopique*

Présentée et soutenue publiquement le 26 Mai 2008 à 14h30

par *Yann Sivry*

*Utilisation des isotopes stables de Cd, Zn, Cu, Ni et Pb
pour quantifier le compartiment échangeable des
éléments trace métalliques et de $\delta^{66}\text{Zn}$ pour tracer les
pollutions polymétalliques*



devant un jury composé de MM. :

B. Dupré

Directeur de Recherche CNRS, LMTG Toulouse – *directeur de thèse*

J. Riotte

Chargé de Recherche IRD, LMTG Toulouse – *co-directeur de thèse*

S. Cornu

Chargée de Recherche, INRA d'Orléans – *rapporteur*

J. Gaillardet

Professeur, Université Paris VII – *rapporteur*

J.-L. Dandurand

Professeur, Université Toulouse III, LMTG – *examinateur*

G. Gruau

Directeur de Recherche CNRS, CAREN Rennes – *examinateur*

N. Mattielli

Chargée de Cours, Université Libre de Bruxelles – *examinatrice*

Avant-propos

Ces quelques 3 années et demi passées au Laboratoire des Mécanismes de Transfert en Géologie, arrivent à leur terme. La fin de ma Thèse marque le début d'une nouvelle vie, de nouvelles expériences, en d'autres lieux et surtout avec d'autres personnes. Avant de me tourner vers cet avenir proche, je tiens à revenir vers les nombreuses personnes qui ont compté pour moi au cours de ma Thèse.

Au printemps 2004, lorsque Bernard Dupré m'a demandé entre quatre yeux si je voulais, ou pas, faire une Thèse, j'ai répondu un grand « OUI » sans hésiter. Par ma faible culture géochimique de l'époque, je ne connaissais rien du personnage... J'ai donc eu quelques années pour le découvrir... et réciproquement !! Partager « son » directeur de Thèse avec tout un Laboratoire, puis avec tout un Observatoire, peut inquiéter au premier abord. Bernard a donc eu l'intelligence (et l'expérience) de proposer un co-encadrement à Jean Riotte, jeune chercheur IRD nouvellement arrivé au LMTG, et particulièrement compétent en techniques isotopiques. Voilà donc le trio formé.

Bien que Jean se soit expatrié en Inde dès les premiers mois, et jusqu'à la fin de ma Thèse, il a toujours su combler la distance par une omniprésence via les mails ou le téléphone, me poussant parfois (je l'avoue !!) à rester muet quelques jours pour calmer le jeu. Son hyperactivité (parfois stressante !!) tire néanmoins vers le haut, je dois le reconnaître et m'a permis plus d'une fois de respecter les différentes dates limites qui jalonnent une Thèse. Il faut être Jean Riotte pour co-encadrer une Thèse à plus de 5000 Km de distance, tout comme il faut être Bernard Dupré pour toujours me trouver un créneau dans un agenda surchargé. La réussite d'une Thèse tiens, à mes yeux, au moins autant à la qualité de l'encadrement qu'à la qualité de l'étudiant. Pour tout cela, à tout les deux, un grand merci.

C'est aussi par le travail en équipe que j'ai réalisé ma Thèse. J'ai eu la chance, très tôt, d'être mis en relation avec de nombreux chercheurs du LMTG, de l'INRA de l'Université Bordeaux I et de l'INPT. Les collaborations avec ces chercheurs issus de toutes les disciplines de la géochimie m'ont énormément apportées, me permettant ainsi de constituer, petit à petit, mon « réseau ». Je tiens à remercier tout particulièrement Jeroen Sonke, Jérôme Viers et Rémi Freydier, qui m'ont beaucoup appris dans le domaine de l'isotopie ; Stéphane Audry, toujours présent pour discuter des résultats ; Margot Munoz, en souvenir de ces extractions séquentielles du dimanche après-midi... Un merci tout particulier à Laurence Denaix et Valérie Sappin-Didier, pour m'avoir toujours accueilli dans la bonne humeur au cours de mes nombreuses visites à l'INRA de Villenave d'Ornon. J'ai tout autant apprécié travailler avec Jörg Schäfer et Gérard Blanc, de l'Unité EPOC de l'Université de Bordeaux I, je les remercie de m'avoir fait bénéficier de leur parfaite connaissance du site d'étude de Viviez-Decazeville, ainsi que d'un certain nombre d'échantillons. Merci aussi à Philippe Behra, du LCA de l'INPT, pour m'avoir initialement « mis

sur les rails » de la Géochimie, et pour être toujours à l'écoute et toujours de bon conseil, ainsi qu'à l'INPT en général pour m'avoir donné la possibilité d'enseigner à l'ENSIACET tout en achevant la rédaction de ma Thèse.

Je remercie aussi vivement les membres de mon Jury de Thèse pour leurs commentaires avisés : le président Jean-Louis Dandurand, les rapporteurs Jérôme Gaillardet et Sophie Cornu, ainsi que les examinateurs Gérard Gruau et Nadine Mattielli.

Une Thèse en Géochimie Isotopique, c'est aussi des heures et des heures d'analyses, et il faut reconnaître que les étudiants du LMTG sont pour cela bien accompagnés. Mes pensées vont en particulier à Frédéric Candaudap, Sébastien Gardoll, Carole Boucayrand et Michel Valladon, l'équipe « Salle Blanche/ICPMS », ainsi qu'à Carole Causserand, Maïté Carayon, Christelle Lagane et Cyril Zouiten, sans oublier les deux Stéphanies et Ingrid, c'est-à-dire tous les membres du pôle « chimie », que j'ai toujours eu beaucoup de plaisir à venir déranger (!).

Je remercie aussi Colette et Françoise, secrétaires de direction, donc de Bernard, car elles ont supporté mon harcèlement téléphonique lorsque je voulais joindre celui-ci.

Les moyens m'ont été donné, au cours de ma Thèse, de participer à de nombreuses missions de terrain, conférences et autres écoles d'été, notamment au Cameroun, en Espagne, en Slovénie, en Australie, en Allemagne, en Autriche, en Belgique... ce qui n'est pas, j'en ai conscience, donné à tous les thésards. Néanmoins ce n'est pas Bernard et Jean que je veux remercier une énième fois, mais plutôt la personne que j'ai le plus sollicitée au travers de ces nombreuses missions : Mickaël Autuori, gestionnaire hyper efficace du LMTG.

Enfin, la vie au Laboratoire c'est aussi la rencontre et l'interaction avec de nombreux étudiants. On se soutien mutuellement autour d'un café, d'une coinche, de la course à pied ou de l'escalade... Merci à Gwen, Matias, Gustave, Aurélie et Sébastien, du bureau F124, à Marie, Alex, Antho, David, Claire, Laurent, Carolina, Fabrice, Manu, Ekaterina et tous les autres. Une pensée particulière pour Yoann et Pierre, ces fichus géologues qui aiment au moins autant les Pyrénées que moi. Merci à tous, tous ces grimpeurs, ces coincheurs et ces « Tais Tolosan ».

Enfin, merci à toi, Leïla, qui ma soutenue (« supporté » serait plus juste) au jour le jour, pendant ces longs derniers mois, pour ton sourire et ta complicité, toi sans qui je serais peut-être mort d'inanition devant mon écran... (!!)

Sommaire

<i>Introduction Générale</i>	- 1 -
<i>Partie I Sites d'Etude</i>	- 9 -
<i>I.1/ Site industriel de Viviez-Decazeville</i>	- 11 -
I.1.1/ Historique	- 11 -
I.1.2/ Présentation du Lot	- 13 -
Hydrologie.....	- 13 -
Géologie	- 15 -
<i>I.2/ Site de Kempen en Belgique</i>	- 16 -
I.2.1 Données historiques	- 16 -
I.2.2/ Localisation géographique	- 16 -
<i>Partie II Utilisation des Isotopes Stables comme traceurs des processus d'échanges des ETM dans les sols</i>	- 19 -
<i>Le traçage isotopique de la mobilité des ETM</i>	- 21 -
La mobilité des ETM	- 21 -
Différentes méthodes d'étude	- 22 -
Principe de l'échange isotopique appliqué à la quantification du compartiment échangeable	- 23 -
L'équilibre isotopique.....	- 23 -
La Dilution isotopique	- 24 -
Dilution isotopique et quantification du compartiment « échangeable »	- 24 -
Cinétique d'échange isotopique	- 25 -
<i>Chapitre II.1 Développements méthodologiques d'une technique de cinétique d'échange isotopique : Comparaison dans le cas du Cd entre les traceurs stables (¹⁰⁶Cd) et radioactifs (¹⁰⁹Cd*). Validation du traçage multi-élémentaire</i>	- 27 -
II.1.1/ Introduction	- 29 -
II.1.2/ Mise en œuvre de la CEI	- 30 -
II.1.2.1/ Considérations générales	- 30 -
II.1.2.2/ Mode opératoire.....	- 31 -
II.1.3/ Analyses	- 33 -
II.1.3.1/ Traçage radioactif (¹⁰⁹ Cd*).....	- 33 -
II.1.3.2/ Traçage stable : analyse des rapports isotopiques	- 33 -
II.1.4/ Calcul des quantités d'éléments échangés	- 34 -
II.1.4.1/ Avec un traceur radioactif (¹⁰⁹ Cd*).....	- 34 -

II.1.4.2/ Avec un traceur stable.....	- 35 -
II.1.4.3/ Calibration des traceurs stables.....	- 35 -
Mise en œuvre.....	- 35 -
Analyse par ICP-MS.....	- 36 -
Calcul des concentrations dans les solutions mères des traceurs.....	- 37 -
II.1.5/ Résultats et discussion	- 38 -
II.1.5.1/ Comparaison traceurs radioactifs/stables ($^{109}\text{Cd}^*/^{106}\text{Cd}$).....	- 38 -
Rapports isotopiques.....	- 38 -
Echangeable	- 39 -
II.1.5.2/ Impact du pH	- 41 -
II.1.5.3/ Validation de la CEI stable multi-élémentaire.....	- 42 -
CEI mono- et multi-élémentaire.....	- 43 -
Extension à plusieurs sols	- 44 -
II.1.5.4/ Application aux autres éléments	- 46 -
II.1.6/ Conclusion.....	- 49 -
 <i>Chapitre II.2 CEI multi-élémentaire et techniques « classiques » :</i>	
<i>des informations nouvelles.....</i>	<i>- 51 -</i>
 <i>Spéciation et mobilité de Cd et Zn dans un sol contaminé par les techniques de micro-</i>	
<i>caractérisation physiques, extractions chimiques et cinétiques d'échanges isotopiques</i>	
<i>(Sappin-Didier, Sivry et al., en préparation)</i>	<i>- 53 -</i>
 <i>Speciation and mobility of Cd and Zn in contaminated soil by physical micro-characterization</i>	
<i>techniques, chemical extraction methods and isotopic exchange kinetics.....</i>	<i>- 54 -</i>
 Abstract	- 54 -
 Introduction.....	- 55 -
 Materials and methods	- 57 -
Field settings.....	- 57 -
Soil location and sampling.....	- 57 -
Granulometric fractionation.....	- 57 -
Physical analyses	- 58 -
Chemical extractions.....	- 59 -
Chemical Analyses.....	- 59 -
Isotopic Exchange Kinetics	- 60 -
Isotopic Ratios Analysis	- 61 -
 Results.....	- 61 -
Characterization of the soil.....	- 61 -
Granulometric distribution of Cd and Zn	- 61 -
Mineralogical composition of soil and location of ETM in bearing mineral phases	- 62 -
Chemical extractions.....	- 64 -
Isotopically exchangeable kinetic	- 64 -
 Discussion.....	- 65 -
Metal location	- 65 -
Metal reactivity.....	- 67 -

Differences between Cd and Zn distribution	- 69 -
Conclusion	- 71 -
References	- 72 -
Tables and Figures.....	- 77 -
Chapitre II.3 Application aux Acides Humiques.....	87
<i>Etude des métaux échangeables sur les acides humiques colloïdaux par couplage entre l'ultrafiltration et la dilution isotopique : Application aux eaux naturelles (Sivry et al., 2006)...</i>	89
Partie III Utilisation des Isotopes du Zn comme traceurs de source de contamination	95
Pourquoi s'intéresser au Zn.....	97
Le zinc	97
Analyses isotopiques du zinc	97
$\delta^{66}\text{Zn}$ dans l'environnement	98
$\delta^{66}\text{Zn}$ anthropogénique	99
Chapitre III.1 Analyse isotopique du Zn : méthodologie	101
III.1.1/ Chimie	103
III.1.2/ Séparation chimique du Zn sur colonnes	103
III.1.3/ Méthodes analytiques	105
Analyses des concentrations	105
Analyses isotopiques	105
Protocole	106
Précision analytique et erreur.....	107
Biais de masse instrumental	107
Standards maisons et matériaux de référence.....	109
III.1.4/ Résultats : comparaison des chimies de séparation	109
Chapitre III.2 Système Lot-Riou Mort	111
<i>Les isotopes du zinc comme traceurs de contamination métallurgique. Cas du système Lot-Riou Mort. (Sivry et al., accepté, en révision)</i>	113
<i>Zn isotopes as tracers of anthropogenic pollution from Zn-ore smelters. The Riou Mort-Lot River system.....</i>	115
Abstract	115
1. Introduction	116
2. Field settings	117

3. Sampling-Analytical procedure.....	118
3.1 Sampling sites	118
3.2 Sampling and Sample preparation	119
3.3 Sample digestion/evaporation	119
3.4 Chemical Separation of Zn	119
3.5 Analytical methods.....	120
4. Results	121
4.1 Soils and river sediments	121
4.2 Reservoir sediments.....	121
4.3 Percolated waters and tailings	122
4.4 Coal ashes	122
5. Discussion.....	122
5.1 Geochemical background determination.....	122
5.2 Ore and tailing $\delta^{66}\text{Zn}$ signatures.....	123
5.3 Isotopic signature of the Zn pollution in river sediments and soils	126
6. Conclusion.....	130
Acknowledgements	131
References	132
Figure captions	136
Tables	137
Figures	139
<i>Chapitre III.3 Usine de Lommel, Belgique</i>	<i>145</i>
<i>Variations historiques de la composition isotopique du zinc dans des sediments contaminés par l'activité métallurgique. (Sonke, Sivry et al., 2008, sous presse)</i>	<i>147</i>
<i>Historical Variations in the Isotopic Composition of Atmospheric Zinc Deposition from a Zinc Smelter.</i>	<i>148</i>
Abstract	148
1. Introduction	149
2. Sampling and Methods	150
2.1. Sampling location and context	150
2.2. Sample preparation.....	151
2.2 MC-ICP-MS measurement protocol	152
2.3 Analytical quality and error evaluation.....	152
2.3.1 mass dependent isotopic fractionation.....	152
2.3.2 in-house and secondary reference materials	153
3. Results and discussion	154
3.1 sediment cores.....	154
3.2 Diagenetic Zn mobility	155
3.4 Historical Belgian ore imports	156
3.5 $\delta^{66}\text{Zn}$ variations in sphalerite (ZnS) minerals.....	157

3.6 industrial Zn fractionation and emission control	158
4. Conclusions and outlook.....	160
5. Acknowledgements	161
References	162
Figure Captions	165
Tables	167
Figures	171
<i>Conclusion générale.....</i>	<i>179</i>
<i>Bibliographie Générale</i>	<i>187</i>
<i>Annexes.....</i>	<i>209</i>
<i>Etude de la Contamination en As, Cd, Pb et Zn des jardins potagers de la commune de Viviez</i> <i>(12).....</i>	<i>211</i>
1.2.1/ Introduction	211
1.2.2/ Matériels et méthodes	212
Localisation	212
Prélèvement des échantillons de sols	213
Préparation des échantillons de sols.....	213
Culture et prélèvement des échantillons de végétaux.....	213
Préparation des échantillons de végétaux	214
Minéralisation des échantillons.....	214
Les sols	214
Les végétaux	215
Prélèvement et préparation des eaux d'arrosage	215
Analyse des échantillons	215
1.2.3/ Résultats	216
Les sols.....	216
Les eaux d'arrosage.....	220
Les végétaux	221
Salades.....	226
Tomates	230
Radis.....	231
Haricots verts	232
Carottes.....	234
Poireaux.....	235
Courgettes	236
Autres légumes.....	237
1.2.4/ Conclusion.....	239
1.2.5/ Références	240

Introduction Générale

La dynamique de transfert des éléments dans les cycles superficiels joue un rôle important dans l'évolution des surfaces terrestres. Ces cycles sont contrôlés par les variations hydroclimatiques régionales et globales mais aussi largement aujourd'hui par les activités anthropiques et en particulier par les modes d'usage des terres. Les changements d'occupation des sols résultent d'interactions complexes entre systèmes sociaux et systèmes environnementaux qui évoluent dans le temps. Ils participent aux changements globaux en altérant les relations entre atmosphère et surface terrestre. La déforestation, l'agriculture et l'étalement urbain en sont les causes principales, provoquant des modifications des processus de contrôle des écosystèmes. Tandis que les phénomènes climatiques et biophysiques ont été pendant longtemps les moteurs principaux des transformations des surfaces terrestres, l'homme est aujourd'hui à l'origine de la majeure partie des transformations qui affectent les écosystèmes terrestres (Steffen et al., 2004). Le rôle de l'humanité est donc significatif, mais les facteurs intervenant sur les changements d'utilisation des sols sont complexes. Il s'ensuit une nécessité de détecter et suivre ces changements, mais les méthodes sont nombreuses.

Aujourd'hui, la moitié environ des terres émergées a été touchée par des changements d'origine anthropique, à travers la déforestation, l'extension de l'agriculture, l'étalement urbain ou bien à travers la modification des propriétés physiques ou fonctionnelles des terres. Ainsi, la dégradation des sols suite à une contamination constitue une des pressions anthropiques les plus répandues (Cornu et al., 2007). Les sources de pollutions anthropiques sont aussi anciennes que les activités humaines. Cependant, depuis le début de l'ère industrielle au milieu 19^{ème} siècle, elles n'ont cessé de croître en nombre et en importance, et les phénomènes de pollution se sont accrus de façon parfois exponentielle jusqu'à nos jours. Parmi les sources principales de pollution des sols on dénombre :

- l'agriculture moderne : par suite de l'usage systématique de nitrates, de phosphates, de pesticides et de l'intensification non raisonnée de l'irrigation, elle peut mener à l'accumulation dans le sol de substances toxiques à fortes doses et à la modification des équilibres biochimiques des sols et par conséquent, de leurs propriétés ;
- l'industrie, non seulement par les pollutions localisées dues aux usines ou aux mines au moment de la production, mais aussi par les pollutions diffuses liées à l'utilisation et à la consommation des produits ;
- les décharges de déchets agricoles, industriels ou ménagers.

Chacune de ces activités humaines peut considérablement modifier les teneurs et la distribution des métaux présents naturellement à l'état de traces (ETM) dans les sols et donc influencer leur cycle biogéochimique. Cela peut conduire à des modifications de l'usage des sols du fait de la toxicité de ces éléments, à des modifications de leurs fonctionnements pédologique (blocage du cycle de la M.O., Balabane et al., 1999) ou géochimique (néogénèse minérale d'hydrotalcite, Juillot et al., 2003 ; Manceau et al., 2000 ; Panfili et al., 2005). Les métaux sont définis chimiquement comme des accepteurs d'électrons de type acide de Lewis, classés en accepteurs forts, intermédiaires ou faibles (Pearson, 1968). Ils ont une bonne conductivité

thermique et électrique, et leur masse volumique est supérieure à 5 g/cm^3 (Minear et Keith, 1982). Une grande partie de ces métaux sont naturellement présents à l'état de traces dans la croûte terrestre ($<100 \text{ ppm}$, e.g. Taylor et McLennan, 1995) et dans les organismes vivants ($<10 \text{ ppm}$, Denaix, 2007). Leurs teneurs, généralement faibles, varient selon les compartiments biogéochimiques considérés (roche mère, sol, solution de sol, eaux, air et organismes vivants). Le transfert de ces éléments d'un compartiment à l'autre constitue le cycle naturel des Eléments Traces Métalliques (ETM). L'activité humaine, qu'elle soit industrielle (minière, métallurgique, production de ciment), agricole (épandage récent de boues de station d'épuration, d'engrais, de pesticides) ou domestique (incinération et stockage de déchets divers) peut considérablement modifier les teneurs et la distribution des ETM dans un ou plusieurs compartiments, et donc influencer fortement leur cycle biogéochimique (Allan, 1997 ; Nriagu et Pacyna, 1988, Figure 1).

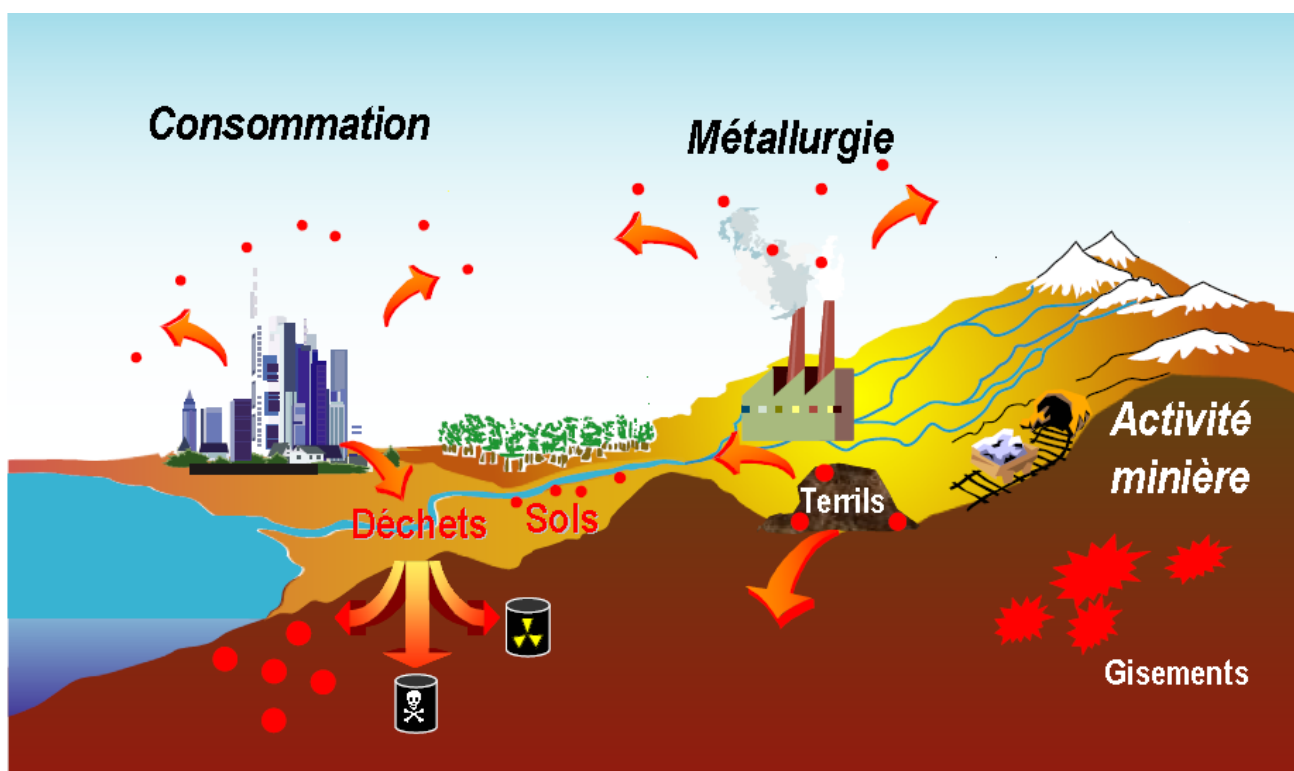


Figure 1 : Cycle des métaux depuis les zones minéralisées de la croûte terrestre jusqu'à leur « place finale de polluants diffus » dans les stocks de déchets, dans les sédiments et dans les sols. Modifié d'après Salomons (1995).

Certains de ces éléments, tels que le cuivre, le zinc, le cobalt et le nickel sont des oligo-éléments impliqués dans la synthèse d'enzymes et d'hormones, et donc indispensables à faible dose au métabolisme et au développement des végétaux et/ou des animaux. Le caractère indispensable d'autres éléments tels que le cadmium, le plomb et le mercure n'a pas été démontré. Ces derniers peuvent même se révéler fortement toxiques selon leur teneur et leur spéciation, tout comme les oligo-éléments à fortes doses. Les exemples illustrant la toxicité des métaux lors de contaminations anthropogéniques ne manquent pas dans l'histoire : le saturnisme apparut dès l'empire romain (excès de Pb, Nriagu, 1983), la maladie Itai-Itai au Japon dans les années 1970 (excès de Cd, Kasuya, 2000 ; Matsuda et al., 2003) ou encore le syndrome de Minamata (excès de Hg, Durrieu et al., 2005 ; Frery et al., 2001 ; Harada 1995).

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites. Cette réglementation n'est cependant d'aucun secours pour déterminer sans ambiguïté une liste de métaux à surveiller. En effet, leur liste doit être adaptée aux milieux considérés : émissions atmosphériques, rejets dans l'eau, règles sur l'épandage des boues ou la mise en décharge...

Quel que soit l'élément, il importe donc d'une part d'en comprendre les processus de transfert entre les compartiments environnementaux, afin de préciser dans quelle mesure sa présence et sa forme chimique peuvent constituer un risque pour les différents maillons de la chaîne trophique et, d'autre part, de déterminer précisément la localisation de la source de contamination afin de mettre en oeuvre un travail de remédiation. Plusieurs méthodes permettent d'apporter certaines réponses à l'étude de la mobilité et de la répartition des éléments, telles que les extractions chimiques (Tessier et al., 1979), de simples expériences de sorption-désorption (calcul du coefficient de distribution K_d) et plus récemment les DGT (Diffusive Gradients in Thin films), qui permettent la mesure *in situ* des concentrations en solution et des flux d'ETM dans les sols (Zhang et al., 1998). Les sources de contamination, quand à elles, sont déterminées uniquement par analyse des teneurs en métaux lourds, ce qui peut se révéler fortement limitatif en cas d'existence de plusieurs pôles contaminants.

Dans ce contexte, mes travaux de thèse ont pour objectif d'étudier en quoi l'utilisation des « nouveaux isotopes stables » peut apporter des réponses nouvelles en termes de traçage de sources et de processus. Ce manuscrit s'articule donc autour de deux axes principaux :

- d'une part, le développement et l'application d'une technique de Dilution d'Isotopes Stables multiélémentaire couplée à une filtration/ultrafiltration, dans le but de quantifier les échanges de plusieurs ETM (Zn, Cd, Pb, Cu, Ni, Sr, Th et U) entre phases solide et dissoute. La quantification de ces échanges permet de déterminer la mobilité des ETM dans un sol et donc sa capacité à libérer les contaminants dans la solution, les rendant biodisponibles ;

- d'autre part, l'analyse isotopique du Zn dans les principaux compartiments d'un bassin versant pollué ainsi que dans les sources de pollution : les minerais, les résidus métallurgiques, les sols, les sédiments de rivière et de barrages, les eaux de rivières et souterraines. Ces analyses ont pour but de déterminer i) si l'activité métallurgique considérée induit un fractionnement isotopique notable et ii) si ce fractionnement se retrouve dans les différents compartiments environnementaux, faisant du Zn un traceur de source de contamination.

Le site choisi pour ce travail est le bassin versant amont du Lot, connu pour sa pollution historique en ETM, ayant impacté tout le système fluvio-estuarien Lot-Garonne-Gironde (Audry, 2003 ; Jouanneau et al., 1993 ; Lapaquellerie et al., 1995 ; Latouche, 1988 ; Schäfer et al., 2002). Les nombreuses études ayant documenté ce système fluvial confèrent au site de l'ancienne raffinerie de Zn, à Viviez-Decazeville (Aveyron, France), un intérêt tout particulier pour évaluer les apports de ces nouvelles techniques isotopiques.

Ce manuscrit est organisé en trois parties :

La **première partie** de ce travail présente les sites qui ont fait l'objet de cette étude, avec tout d'abord une présentation géographique, historique et géochimique des sites d'étude, ainsi que les prélèvements effectués, le choix de leur localisation et leur traitement.

Dans la **seconde partie** de ce manuscrit nous traiterons de la mobilité des ETM dans les sols rivulaires du bassin versant amont du Lot, et plus particulièrement de l'utilisation des isotopes stables comme technique innovante pour quantifier le compartiment labile des ETM, avec :

- l'état de l'art de la technique de dilution isotopique appliquée à la quantification du compartiment échangeable des éléments (= « spikage »), la méthodologie de cette technique, incluant la calibration des traceurs, la mise en œuvre de la technique, l'analyse des rapports isotopiques par ICP-MS quadrupolaire et le traitement de ces résultats pour exprimer une « Quantité d'Echangeable ».

- un article en français où est présenté la mise au point de la technique de dilution d'isotopes stables et sa validation dans un cas de traçage multiélémentaire.

- une application directe de la technique de dilution d'isotopes stables multi-élémentaire, sous la forme d'un article publié dans Journal of Geochemical Exploration, « *Study of exchangeable metal on colloidal humic acids and particulate matter by coupling ultrafiltration and isotopic tracers. Application to natural waters* », dans lequel nous décrivons cette technique de spikage appliquée à des acides humiques commerciaux et à des eaux naturelles camerounaises riches en matière organique.

- un article soumis à Environmental Geochemistry, « *Speciation and mobility of Cd and Zn in contaminated soil by physical micro-characterization techniques, chemical extraction methods and isotopic exchange kinetics.* », dans lequel nous étudions la mobilité du Cd et du Zn dans un des sols pollués riverains du site industriel par l'utilisation combinée d'une cinétique d'échange d'isotopes stables (^{106}Cd et ^{67}Zn) et d'extractions chimiques séquentielles en reliant ces propriétés aux phases porteuses minéralogiques observées au microscope électronique à balayage et à la microsonde.

La **troisième partie** décrit les résultats obtenus au cours de l'étude des variations isotopiques du Zn :

- Un état de l'art de l'isotopie du Zn dans l'Environnement, ainsi que les techniques analytiques qui ont été mises en œuvre pour déterminer les variations isotopiques du zinc ;

- Un article accepté à *Chemical Geology*, « *Use of Zn isotopic variations to trace anthropogenic contamination in a metal impacted watershed.* », où nous mettons en évidence l'existence d'un fractionnement isotopique du Zn lors des procédés métallurgiques de raffinerie du zinc, ainsi que la visibilité de ce fractionnement dans les sols et les sédiments en aval du site industriel. Nous établissons aussi un lien entre l'historique des procédés métallurgiques et l'évolution du fractionnement isotopique du Zn mesuré dans une carotte sédimentaire.

- Un article accepté à *Chemical Geology*, « *Historical Variations in Zinc Stable Isotope Composition of Smelter Polluted Sediments* », dans lequel nous interprétons l'évolution des signatures isotopiques du Zn dans des sédiments de lac n'ayant subi qu'un apport éolien, en fonction de l'évolution des procédés et des minerais de Zn utilisés dans l'industrie métallurgique. Nous proposons aussi un récapitulatif de la connaissance actuelle de l'isotopie du Zn dans des contextes métallurgiques.

Nous avons ajouté en fin du manuscrit une **synthèse des travaux** et une courte **prospective** et nous avons joint un **rapport d'expertise** sur la contamination en ETM dans les sols, les légumes et les eaux d'arrosage d'une dizaine de jardins potagers riverains du site industriel de Viviez, ce qui permet d'établir un « état des lieux » de la contamination en ETM chez les riverains de l'usine métallurgique de Viviez.

Partie I

Sites d'Etude

I.1/ Site industriel de Viviez-Decazeville

I.1.1/ Historique

Le Réseau National d'Observation du milieu littoral (RNO) a mis en évidence, dès 1979, une pollution en Cd dans les huîtres de l'estuaire de la Gironde (jusqu'à $100 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de poids sec ; Boutier, 1981). Ces concentrations de 10 à 50 fois supérieures à celles trouvées typiquement dans les huîtres françaises d'autres régions, ont conduit à l'interdiction de la production et de la cueillette d'huîtres et de moules à l'intérieur de l'estuaire de la Gironde (estuaire classé « Zone D » par la Communauté Européenne).

A cette époque, 90 % du Cd de la Gironde à l'estuaire provenait de la région industrielle de Viviez-Decazeville via un petit affluent du Lot : le Riou-Mort (Latouche, 1988, Aveyron, S.-O. de la France, Figure 1.1).

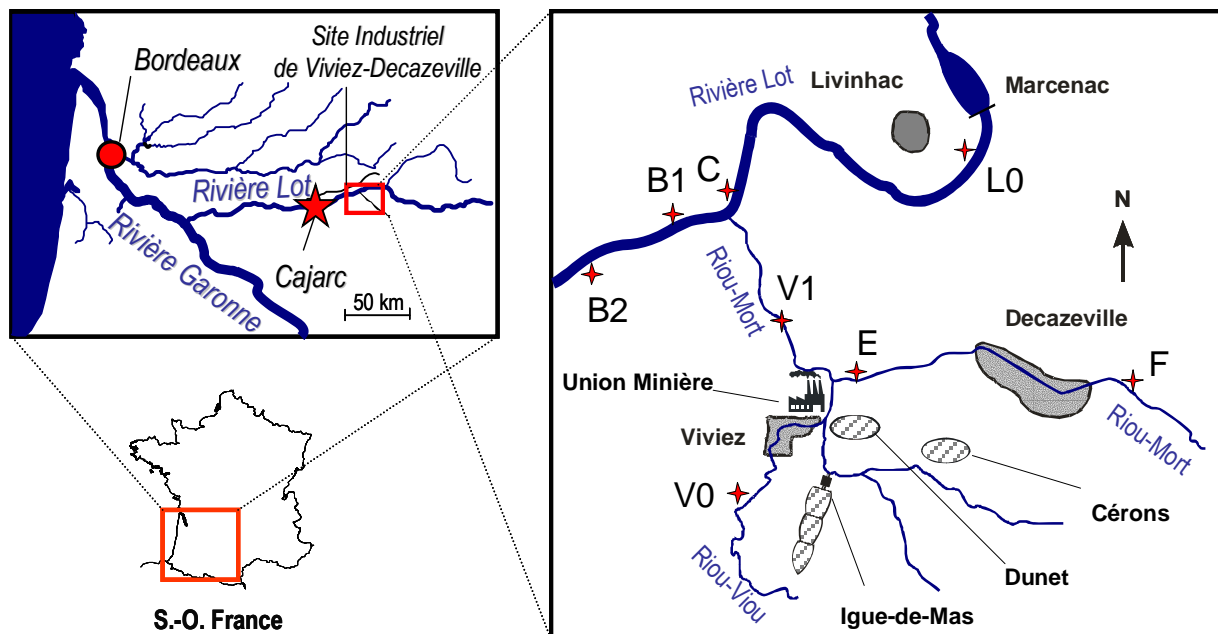
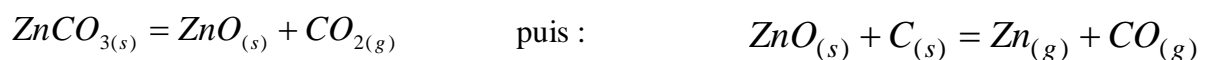


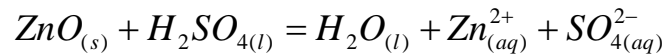
Figure 1.1 : Localisation du site d'Etude de Viviez-Decazeville, dans le sud-ouest de la France. Les étoiles rouges représentent les points de prélèvement et les zones hachurées les terrils.

L'exploitation du minerai de Zn par la « Société des Mines et Fonderies de la Vieille Montagne » entre 1842 et 1987, a induit le rejet prolongé de Cd, Pb, As et Zn dans la rivière Lot via le Riou-Mort. Ce dernier collectait, en plus des rejets directs de l'usine, les eaux de ruissellement drainant les terrils formés des sous-produits d'exploitation du minerai de Zn (Cd, Cu, Pb, Fe et S).

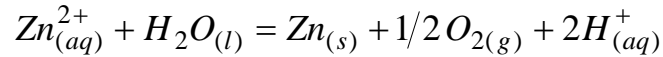
Les procédés d'extraction du Zn ont évolué continuellement durant les 150 ans d'exploitation. Le Zn était tout d'abord produit par réduction thermique (1250°C) de calamine (ZnCO_3) oxydée jusqu'en 1922 :



Entre 1922 et 1987, la production de Zn se fit par électrolyse de blende (ZnS) importée de nombreuses mines différentes. ZnS était d'abord oxydé à chaud en ZnO, qui était ensuite mis en solution en présence d'acide sulfurique, selon la réaction :



puis extrait par électrolyse :



De 1842 à 1922, les déchets résultant du procédé thermique ont été directement déposés sur les terrils près de l'usine, à « Dunet », « Igue de Mas » et « Cérons ». Cependant, pour 1 tonne de Zn produite, l'électrolyse produit 3kg de Cd, ce qui correspond à un facteur 5 par rapport à la méthode thermique. Ainsi, la production de $3,4 \cdot 10^6$ t de Zn environ dans cette usine depuis sa création a induit un rejet d'environ 10 000 t de Cd (Andres, 1997). Au commencement du procédé électrolytique, en 1922, les résidus produits, et ceux stockés antérieurement, ont été retraités par un procédé thermique appelé « Cubilot » afin d'extraire davantage de Zn résiduel. En 1960, l'augmentation de la production de Zn était telle que la capacité du « Cubilot » à traiter les résidus fut saturée et des boues résiduelles furent stockées sans traitement. Un autre procédé, utilisant l'électrolyse, fut mis en place pour traiter les résidus en 1976.

En 1986, une rupture accidentelle de canalisations conduisant les eaux du crassier (100 mg.L^{-1} et 10 g.L^{-1} pour le Cd et le Zn, respectivement) généra une pollution massive qui suscita une prise de conscience de l'intensité de la pollution mais aussi des conséquences environnementales des anciens rejets. Les concentrations de Cd et de Zn dans le Riou-Mort atteignirent alors $5,25$ et $9,4 \text{ mg.L}^{-1}$ et on estime à 200 kg de Cd et 20 t de Zn les quantités ainsi déversées dans cet affluent du Lot en quelques jours. Pour éviter qu'une telle pollution ne se reproduise, des opérations de confinements des terrils par recouvrement d'argile ainsi que des opérations de pompage et traitement des eaux de nappe phréatique ont été réalisées (Jozereau, 1997). Depuis, les rejets de Cd ont diminué sensiblement, passant de 40 kg.j^{-1} à 3 kg.j^{-1} à la fin de l'année 1988, d'après les données internes de l'Agence de l'Eau Adour-Garonne. Par ailleurs, l'extraction de Zn à proprement parler a cessé à la fin des années 1980, et a été remplacée par de simples opérations mécaniques (laminage).

Cependant, en divers point de la vallée du Lot des sédiments accumulés en amont des nombreux barrages hydroélectriques contiennent des quantités d'ETM très élevées : des carottages de sédiments effectués sur le Lot ont mis en évidence des concentrations en Cd et Zn dans les sédiments supérieures à 130 et $5000 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$, respectivement (Audry et al., 2004c ; Latouche, 1992). Le stock de métaux encore présent dans les sédiments du Lot est estimé à 200 t pour Cd; 10000 t pour Zn ; 300 t pour Cu et 1000 t pour Pb (Audry et al., 2004b ; Lapaquellerie et al., 1995). Ainsi, en dépit de la réduction des flux à la source, des risques de remise en suspension (crues, vidanges de barrages, dragages du lit de la rivière) de sédiments fortement pollués persistent aujourd'hui encore et maintiennent élevés les flux d'ETM dans le Lot et donc dans l'estuaire de la Gironde (Audry et al., 2004a). Le flux moyen de Cd entrant dans l'estuaire de la Gironde a été estimé à plus de 12 t/an

par Schäfer et al. (2002) sur la période 1990-1999. Par ailleurs Audry et al. (2004b) ont calculé qu'entre 2 et 6 t de Cd par an, soit 15 à 43% du flux total entrant dans l'estuaire, provient de la remise en suspension des sédiments du Lot. De forts apports de Cd, Zn, Cu et Pb, tant dissous que particulaires, sont toujours enregistrés à l'entrée de l'estuaire de la Gironde (Blanc et al., 1999 ; Boutier, 1981 ; Boutier et al., 2000 ; Coynel et al., 2007 ; Jouanneau et al., 1990 ; Jouanneau et al., 1993 ; Kraepiel et al., 1997 ; Lapaquellerie et al., 1995 ; Latouche, 1988 ; Latouche, 1992 ; Masson et al., 2006 ; Schäfer et al., 2002).

Néanmoins, le site de Viviez-Decazeville demeure la principale source de contamination de l'estuaire de la Gironde. En effet, le Riou-Mort contribue toujours à raison de 47% pour Cd et 20% pour Zn aux apports dans l'estuaire, alors qu'il contribue pour moins de 1% de l'hydrologie (Audry et al., 2004b). Les 35 Mt de résidus industriels stockés sur le site et particulièrement riches en Cd et en Zn (jusqu'à 140 mg/kg de Cd et 56 g/kg de Zn, Audry et al., 2004c ; Sivry et al., 2006) sont encore soumis aujourd'hui à l'érosion physique et chimique. Ils contribuent donc à la contamination du bassin versant lors de la mobilisation des particules par transport éolien ou par action de la pluie, ainsi que par lessivage des eaux percolant vers la nappe souterraine.

Ainsi, le transport d'ETM dans le système fluvial Riou Mort-Lot-Garonne reste une préoccupation scientifique et économique majeure d'autant que des concentrations en Cd supérieures à la moyenne nationale ont été mesurées dans les huîtres du parc ostréicole de Marennes-Oléron (le plus grand d'Europe), localisé à 30 km au nord de l'estuaire de la Gironde. Ces concentrations sont proches de la teneur en Cd maximale autorisée par la Communauté Européenne pour la consommation de fruits de mer ($5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de poids sec).

1.1.2/ Présentation du Lot

Le Lot est une rivière du sud ouest de la France qui prend sa source à la Montagne du Goulet, à 1214m d'altitude et rejoint, 248 km plus loin, la Garonne au niveau d'Aiguillon. Son bassin versant est situé entre celui de la Dordogne et de la Garonne amont, ce qui lui donne une forme étroite et allongée. La rivière et son bassin versant traversent 4 régions : Languedoc-Roussillon, Auvergne, Midi-Pyrénées et Aquitaine, et 5 départements : Lozère, Aveyron, Cantal, Lot et Lot et Garonne.

Hydrologie

L'étendue du bassin versant (11 840 km²) et la diversité des types de climat déterminent une alimentation hydrique assez complexe (Massio, 1976). Le bassin du Lot amont est caractérisé par un régime pluvio-nival à influence méditerranéenne présentant une irrégularité des débits moyens annuels (fortes pluies en automne) alors que la partie aval du bassin n'est pas soumise à ces influences et supporte des précipitations océaniques plus étalées et hivernales qui provoquent les plus grandes crues en hiver. Le débit moyen annuel calculé sur la période 1973-2000 à Villeneuve/Lot est de $164 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ (DIREN, Midi-Pyrénées), très proche de la valeur donnée précédemment par Mignot (1971) au même site : $180 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$.

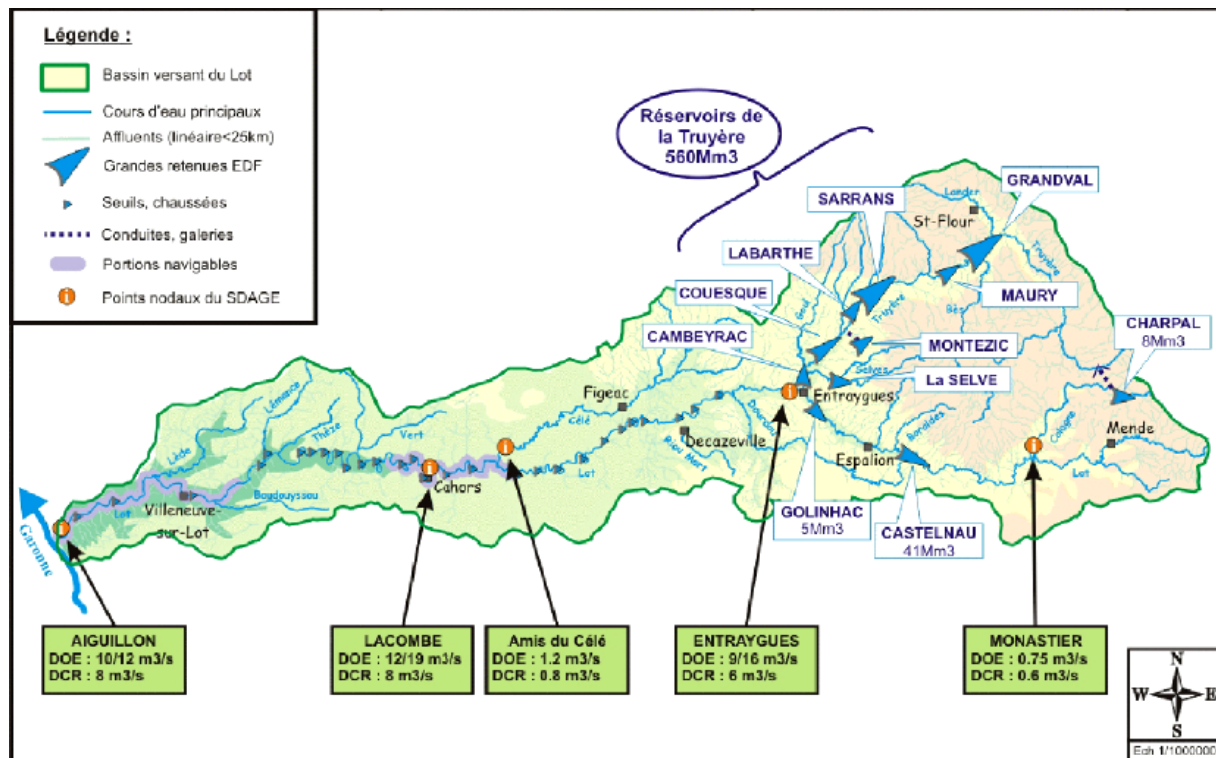


Figure 1.2 : Schéma hydrologique simplifié du bassin versant du Lot. Source : « Entente Interdépartementale du Bassin du Lot ».

Le Lot est une rivière fortement aménagée qui comporte une soixantaine de seuils artificiels et barrages au fil de l'eau. Ceux-ci provoquent un nivellement des débits dans les parties moyenne et aval de la rivière, particulièrement en été, et écrètent les ondes de crues (Massio, 1976). Ces différents barrages, qui déterminent une succession de réservoirs de tailles et profondeurs variables, favorisent la sédimentation et expliquent le maintien de stocks de polluants associés. Les divers aménagements et leur mode de fonctionnement sont susceptibles d'entraîner des variations de l'hydrodynamique, et par conséquent des remises en suspension des sédiments de fond.

Géologie

Le bassin se divise en trois zones géologiques (Figure 1.3) ;

une zone supérieure (en amont d'Entraygues) à roches cristallophylliennes et éruptives du Massif Central ;

un bassin moyen (d'Entraygues à Fumel) à roches sédimentaires calcaires et marnocalcaires, principalement d'âge Jurassique ;

un bassin inférieur alluvial (de Fumel à la confluence avec la Garonne) d'âge Tertiaire et Quaternaire.

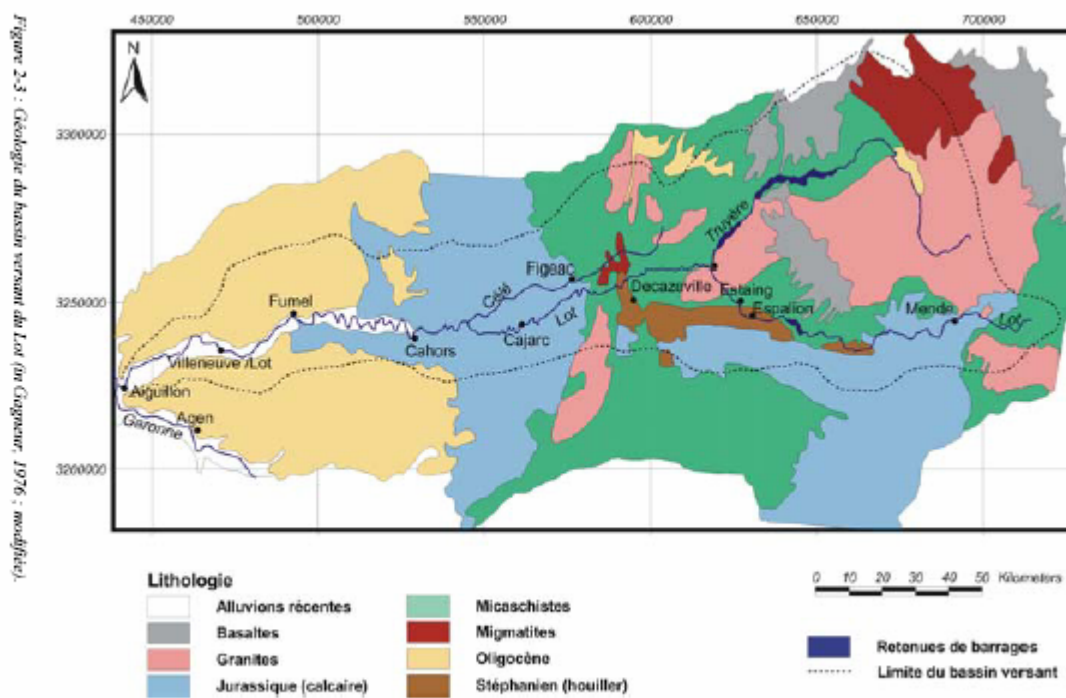


Figure 1.3 : Géologie du Bassin Versant du Lot, d'après Audry (2003).

I.2/ Site de Kempen en Belgique

I.2.1 Données historiques

L'industrie zincifère belge s'est établie entre 1830 et 1840 autour de Liège et a connu un maximum d'exploitation entre 1850 et 1870 (Dejonghe, 1998 ; Schmitz, 1979). L'industrie de traitement du minerai de zinc de la région de Kempen, dans le nord de la Belgique, a démarré avec les deux premières raffineries d'Overpelt et Balen-Wezel, construites en 1888 et 1889, respectivement, suivies d'une troisième construite à Lommel en 1904. La production de zinc dépendait principalement, voire exclusivement, du minerai importé d'Allemagne, d'Australie et plus tard du Congo, colonie Belge de 1880 à 1960. En-dehors de ces trois sources majeures de minerai, 20 autres minerais issus de différents pays ont été traités mais en quantités moindres (Sonke et al., 2002).

La connaissance des productions minières belges, allemandes, australiennes et congolaises, ainsi que la connaissance de la production belge de zinc entre 1800 et 1976 (Schmitz, 1979) a permis la reconstruction de l'historique de la pollution (Sonke et al., 2002).

I.2.2/ Localisation géographique

Les carottes sédimentaires ont été réalisées en 1996 au cours d'une précédente étude (Sonke et al., 2003 ; Sonke et al., 2002). Le site de prélèvement est localisé dans la réserve naturelle de Maatheide, une tourbière de 25 ha située à 1 km à l'est de l'ancienne raffinerie de Zn de Lommel, en Belgique (Figure 1.4). Deux étangs de 30 et 60 m de diamètre sont présents dans la réserve, le plus petit ayant été continuellement en eau durant le dernier siècle. Les étangs ont une profondeur moyenne de 0.5 m et sont endoréiques. Ils sont déconnectés des eaux de nappe, en raison d'une barrière imperméable en subsurface. C'est pourquoi les apports de particules sont supposés d'origine atmosphérique. Les vents dominants moyens proviennent de l'ouest et ont directement apportés les poussières émises par la cheminée de l'usine, ainsi que celles des minerais et des déchets stockés à l'air libre. L'absence de re-végétation post-industrielle (après 1974) sur les sols pollués en métaux lourds (jusqu'à 2% en masse de Zn) a exposé le site à l'érosion éolienne. En 2003, des travaux de remédiation ont été entrepris afin de traiter les sols de surface.

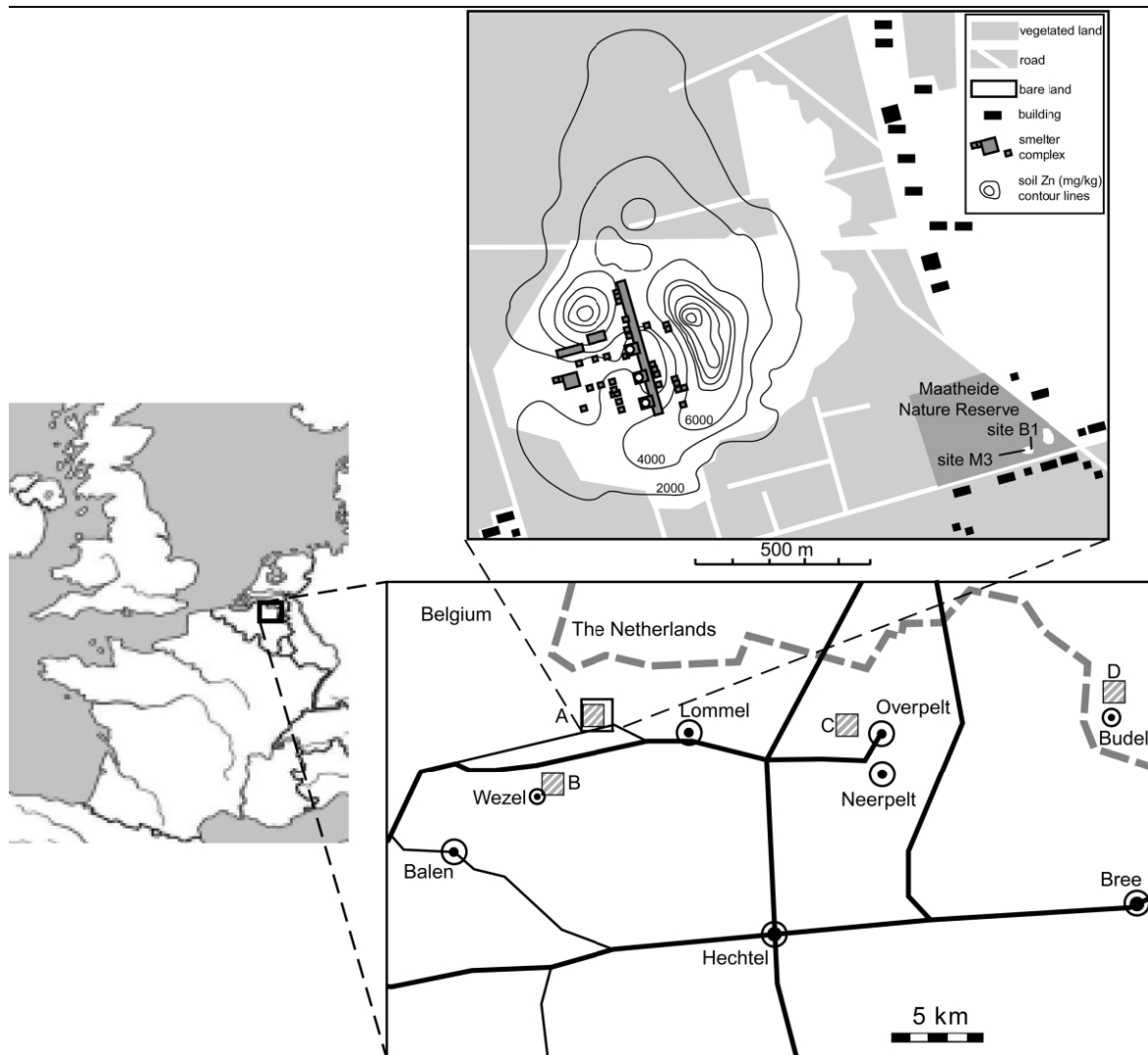


Figure 1.4 : Carte du site de « Kempen » à la frontière entre la Belgique et les Pays-Bas. Sur le premier zoom, 'A' représente l'ancienne raffinerie de Zn à Lommel, 'B', 'C' et 'D' représentent les raffineries de Zn actives, à Balen-Wezel, Overpelt et Budel-Dorplein, respectivement. Le second zoom montre la réserve naturelle de Maatheide où les carottes B1 et M3 ont été prélevées. Cette réserve est localisée à 1000 m à l'Est de l'ancienne raffinerie de Zn de Lommel. Les courbes concentriques représentent les concentrations en Zn (mg/kg). Les vents dominants moyens proviennent de l'ouest (d'après Sonke et al., 2002).

Partie II

*Utilisation des Isotopes Stables comme
traceurs des processus d'échanges des
ETM dans les sols*

Le traçage isotopique de la mobilité des ETM

La mobilité des ETM

Depuis le XIX^e siècle, les activités industrielles se sont développées et ont souvent conduit à des contaminations chimiques des sols, des eaux et des végétaux. Pour faire face à ces problèmes de pollution, il est nécessaire de mettre en place des techniques de mesure de la contamination, d'autant plus que certains éléments sont parfois toxiques pour l'homme et son environnement. La contamination des sols est ainsi devenue une des grandes préoccupations actuelles (Latrille, 1998). La mesure des concentrations totales des polluants dans les sols n'est pas toujours suffisante. En effet, celles-ci ne reflètent pas forcément les risques sanitaires associés au site contaminé, car les contaminants présents ne sont pas toujours disponibles, sous forme libre ou labile ; ils peuvent être adsorbés sur les particules de sol puis remobilisables lorsque les conditions du milieu sont modifiées. L'impact sur les organismes vivants va donc dépendre de la mobilité des polluants.

Ainsi, l'évaluation des risques d'une contamination métallique dans les sols cultivés nécessite de connaître la biodisponibilité des métaux (Cornu et Denaix, 2006). La disponibilité d'un métal, liée à sa facilité à passer en solution, va dépendre de la localisation du métal dans la matrice du sol, constituée de phases minérales et organiques qui vont réagir différemment avec les métaux. Les plantes prélèvent les éléments dans la solution du sol via leurs racines. Si celle-ci est polluée, il pourra y avoir un transfert des polluants vers la plante. L'étude des mécanismes permettant le transfert des éléments du sol vers la plante est donc fondamentale pour déterminer les risques lors de la consommation par l'homme ou les animaux des végétaux cultivés sur des sols pollués.

Les Eléments en Traces Métalliques (ETM) qui, contrairement aux molécules organiques de synthèse, ne sont pas biodégradables (Stengel et Gelin, 1998) peuvent être présents sous différentes formes (spéciation) lors de leur dissémination dans les sols : libres, oxydés, complexés, adsorbés. Par ailleurs, un élément présent dans le sol avec une concentration totale (C_{tot}) va être distribué de façon variable à travers différentes phases avec (Barrow et Shaw, 1975) :

$$C_{tot} = C_s + C_e + C_n \quad [1]$$

Où C représente la concentration en élément dans chaque compartiment (en mg/kg) et les indices s, e et n représentent les fractions « en solution », « échangeable » et « non échangeable », respectivement. « C_e » définit ainsi la concentration en élément échangeable « sur la phase solide », soit le compartiment « E_e ». Les plantes puisant dans la solution de sol peuvent donc avoir accès à la fois au compartiment « C_s » et au compartiment « E_e » des métaux, susceptible de réapprovisionner le compartiment « C_s ». On définit donc un compartiment d'éléments échangeables « total » tel que (Hamon et al., 2002) :

$$E_a = E_e + C_s \quad [2]$$

Ce compartiment E_a est celui qui vraisemblablement devrait être le mieux corrélé avec le compartiment labile « L », défini comme la proportion de métaux réellement absorbés par la plante. Cependant, cette corrélation n'est pas toujours observée selon les études (Nolan et al., 2005 ; Oliver et al., 2006).

Différentes méthodes d'étude

Plusieurs méthodes permettent d'apporter des réponses à l'étude de la mobilité et de la répartition des éléments et sont déjà couramment utilisées (D'Amore et al., 2005).

Les extractions chimiques consistent à lessiver le sol avec différents réactifs chimiques, afin de libérer sélectivement les ETM suivant le compartiment géochimique (échangeable, réductible, oxydable, résiduel) auquel ils appartiennent. Bien que relativement lourde, c'est la méthode la plus simple à mettre en œuvre et donc la plus utilisée pour déterminer la quantité d'ETM échangeables dans les sols. En fonction des objectifs à atteindre, différents types d'extractions peuvent être mis en œuvre. Il existe ainsi des schémas d'extractions séquentielles (Filgueiras et al., 2002 ; Leleyter et Probst, 1999 ; Marin et al., 1997 ; Tessier et al., 1979) utilisant plusieurs réactifs chimiques suivant un ordre d'extractants de plus en plus puissants (Gleyzes et al., 2002), afin de localiser les ETM dans les différentes phases du sol : échangeable, liés aux carbonates, aux oxydes ou à la matière organique. Des extractions simples peuvent être entreprises pour quantifier les ETM présent dans une phase spécifique du sol et certains réactifs sont particulièrement adaptés à l'extraction d'un métal donné. Parmi les réactifs les plus utilisés, le CaCl_2 est, d'après Young et al. (2000) celui qui donne la meilleure estimation du compartiment de Cd échangeable.

De simples expériences de sorption-désorption sont aussi utilisées pour le calcul du coefficient de distribution K_d . Ce calcul permet de quantifier la fixation des ETM sur la phase solide du sol (Holm et al., 2003). Dans des suspensions de sol enrichies en ETM et à l'équilibre, le calcul du K_d , c'est-à-dire le rapport entre la quantité d'ETM dans la phase solide et celle dans la solution de sol au bout d'un temps donné, permet de déterminer la quantité d'ETM sorbés sur le sol. Des valeurs élevées de K_d indiquent que le métal est retenu sur la phase solide par des mécanismes de sorption et des valeurs faibles signifient que le métal est majoritairement sous forme dissoute. Cette méthode permet de corrélérer le coefficient de distribution à des facteurs dépendant du sol tels que le pH, la teneur en matière organique, la CEC...

Plus récemment, les techniques DGT (Diffusive Gradients in Thin films) ont été élaborées pour mesurer *in situ* des concentrations en solution et des flux d'ETM dans les sols (ZHANG et al., 1998). La méthode DGT est supposée imiter le prélèvement racinaire en induisant localement une diminution de la concentration en solution et une réalimentation par la phase solide. Elle permet ainsi de quantifier la disponibilité physicochimique des ETM vis-à-vis des végétaux. Un modèle cinétique DIFS (DGT-induced fluxes in soils, Ernstberger et al., 2002 ; Ernstberger et al., 2005) permet de décrire les échanges de métaux entre la phase solide et la solution quand le sol est perturbé par un dispositif DGT.

Enfin, les techniques de dilutions isotopiques ont connu ces dernières années un large regain d'intérêt dans le domaine de l'étude de la biodisponibilité des éléments dans le sol. Basées sur l'utilisation de l'échange isotopique, elles permettent de déterminer le devenir et la mobilité des éléments : l'ajout sous forme dissoute d'isotopes traceurs à une solution au contact d'un sol permet de mesurer la quantité d'éléments à l'équilibre entre phases dissoute et particulaire (Figure 2.1).

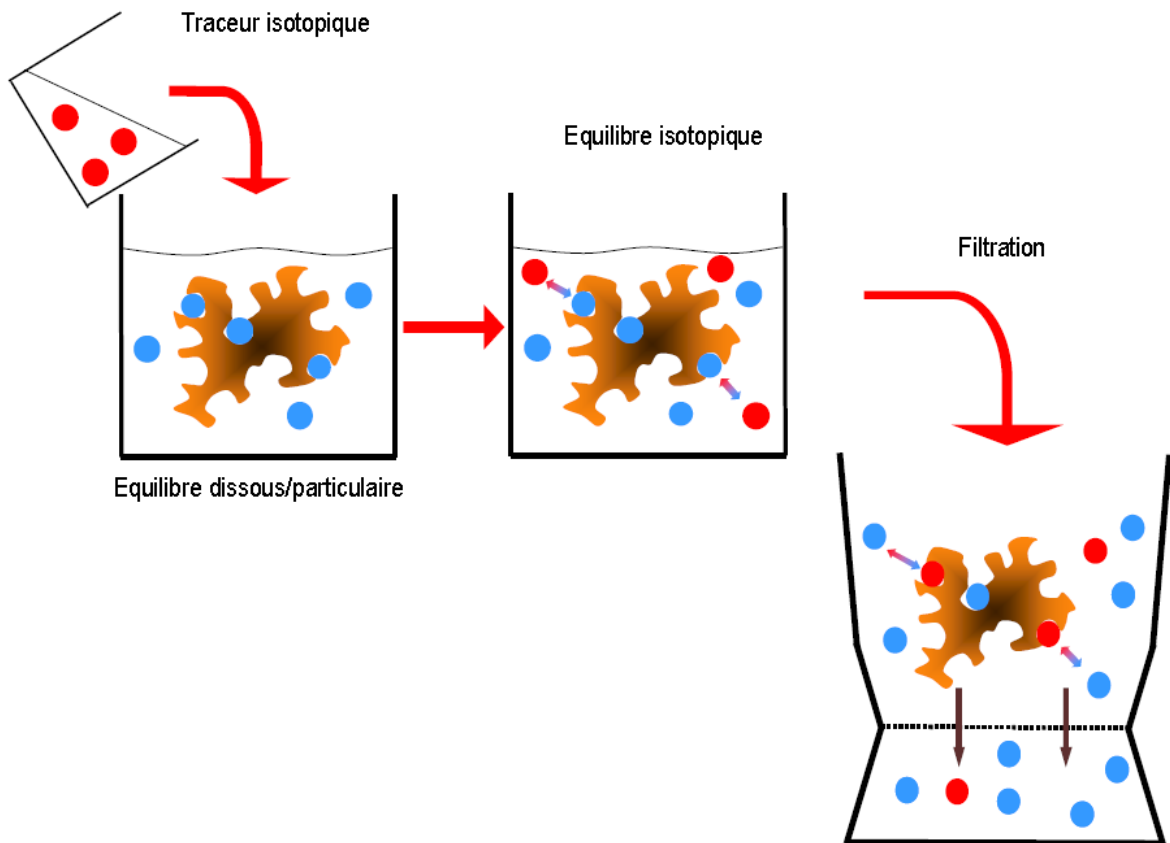


Figure 2.1 : Schéma du principe de la dilution isotopique couplée à une filtration. Les billes rouges représentent l'isotope traceur et les billes bleues l'isotope naturel.

Principe de l'échange isotopique appliqué à la quantification du compartiment échangeable

L'équilibre isotopique

Un élément chimique possède un ou plusieurs isotopes, c'est-à-dire des atomes qui ont le même nombre de protons (Z) mais un nombre de neutrons différent (N). Ils ont donc une masse atomique $A = Z + N$ différente, mais des propriétés chimiques identiques car ces isotopes ont le même nombre d'électrons et le même cortège électronique. Cependant, la plupart des processus chimiques, physiques et biologiques peuvent engendrer une différence très légère de comportement d'un isotope à l'autre, créant ainsi une variation de leur abondance, c'est le fractionnement isotopique. Il est possible d'utiliser ce fractionnement naturel pour identifier et étudier les processus qui en sont à l'origine, et donc tracer le cycle d'un élément chimique, ou de tracer un processus donné par l'utilisation d'un marqueur isotopique (même élément mais composition isotopique très différente). Ces fractionnements isotopiques, qui font l'objet de la seconde partie de ce manuscrit, seront négligés dans cette première partie. Ils sont en effet infimes au regard des variations d'abondances induites par les traceurs artificiellement enrichis.

Cette quasi-égalité de comportement chimique entre deux isotopes a une conséquence fondamentale, la tendance à l'homogénéisation isotopique (Allègre, 2005). En effet, lorsque deux objets géochimiques (interaction eau-roche) ont des compositions isotopiques différentes à l'origine, celles-ci vont s'homogénéiser si les objets sont en équilibre thermodynamique. L'homogénéisation isotopique n'implique pas forcément l'homogénéisation chimique, c'est **l'échange isotopique**.

La Dilution isotopique

Une application de l'échange isotopique fréquemment utilisée en géochimie isotopique est l'analyse élémentaire par dilution isotopique (DI). Cette technique est basée sur la mesure des rapports isotopiques dans des échantillons dont l'abondance isotopique a été modifiée par l'addition d'une quantité connue d'un élément, artificiellement enrichi en un isotope. Cette méthode est utilisable pour tous les éléments chimiques ayant plusieurs isotopes stables pour lesquels il existe des traceurs artificiellement enrichis en un isotope. Elle peut aussi être utilisée pour les éléments ne possédant qu'un seul isotope à l'état naturel, à condition d'utiliser un isotope radioactif de synthèse comme traceur. L'utilisation de la DI pour déterminer les concentrations totales élémentaires est bien documentée (Clough et al., 2003a ; Clough et al., 2003b ; Clough et al., 2003c ; Heumann, 1986a ; Heumann, 1986b ; Heumann, 2004 ; Rodriguez-Gonzalez et al., 2005).

Cette méthode présente de nombreux avantages, au regard des méthodes classiques de calibration par standard interne ou externe. Ainsi, les méthodes de séparation chimique lorsqu'elles sont nécessaires n'ont pas besoin d'être totalement quantitatives car seule la mesure des rapports isotopiques compte. En effet, une fois l'équilibre isotopique atteint entre l'échantillon et le traceur (homogénéisation isotopique) la perte d'une partie de l'échantillon n'aura aucun impact sur le résultat final car tout aliquote aura le même rapport isotopique. La spectrométrie de masse étant particulièrement performante, les mesures de ces rapports sont très précises et la DI peut être utilisée pour mesurer les teneurs en éléments à l'état d'infimes traces avec une grande précision.

Dilution isotopique et quantification du compartiment « échangeable »

La dilution isotopique a connu ces dernières années un large regain d'intérêt pour l'étude de la biodisponibilité des éléments dans le sol. L'utilisation de l'échange isotopique permet en effet de déterminer le devenir et la mobilité des éléments : l'ajout sous forme dissoute d'isotopes traceurs à une solution de sol permet de mesurer la quantité d'éléments à l'équilibre entre phases dissoute et particulaire. En effet, le traceur ajouté a exactement le même comportement que l'élément déjà présent dans le système. Après un temps donné, dépendant du type de phases solides en présence (minérales, organiques...etc.), ainsi que du type de liaisons chimiques mises en jeu, l'échange isotopique est complet au sein du compartiment échangeable. La composition isotopique de l'élément considéré est identique dans la fraction dissoute et la partie échangeable de la fraction solide. Le compartiment échangeable est quantifié en mesurant la composition isotopique dans la phase dissoute après filtration. Si elle est identique à celle du mélange (solution de sol + traceurs), cela signifie que 100% de l'élément est présent sous forme échangeable. Il est donc possible, à tout moment, de calculer la proportion d'élément échangée (Figure 2.2).

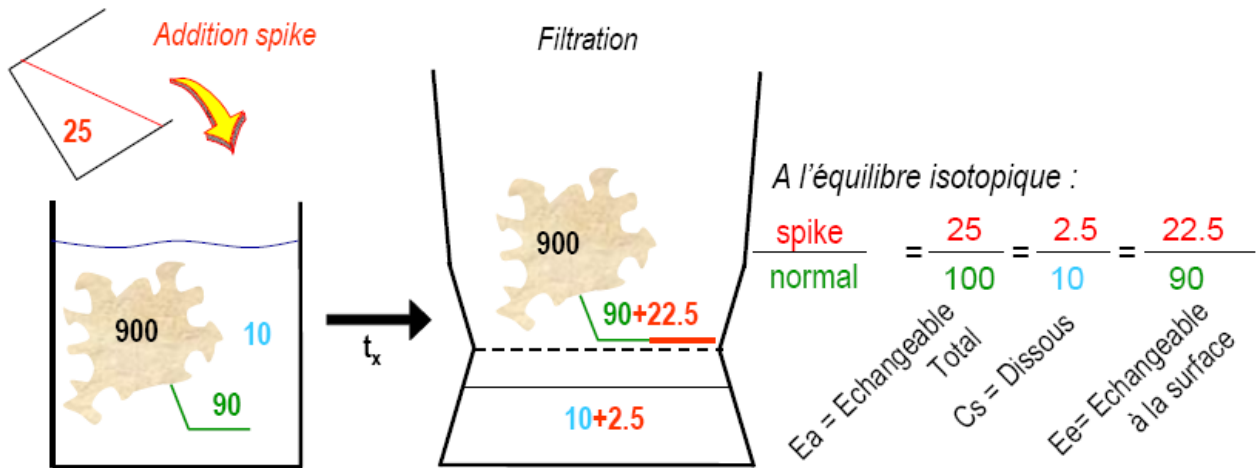


Figure 2.2 : Quantification du compartiment d'éléments échangeables par dilution isotopique et évolution des compositions isotopiques en phase dissoute. Les nombres sont fictifs et correspondent au cas où solutions de sol et de traceurs contiennent chacune 100% d'un seul isotope du même élément. Sur un total de « 1000 » isotopes de cet élément (C_{tot}), une partie est non échangeable (en noir), une partie est échangeable (E_a) et se répartie entre la surface (E_e , en vert) et la solution (C_s , en bleu). En rouge, la quantité de traceurs (ou « spike ») ajoutée. Si la quantité de traceurs ajoutée est de 25, à $t = 0$, la quantité d'élément en phase dissoute est de $10 + 25 = 35$. L'ajout de traceurs sous forme dissoute crée donc un déséquilibre CHIMIQUE ponctuel : l'équilibre est rétabli par la répartition du traceur entre la phase dissoute et la phase adsorbée, selon un coefficient de partage propre au métal. L'équilibre isotopique lui, est atteint lorsque le rapport « spike/normal » est identique entre tous les compartiments liés à la fraction échangeable : E_a , E_e et C_s .

Cinétique d'échange isotopique

Si la phase dissoute est prélevée après différents temps d'interaction, il est possible de réaliser une cinétique d'échange isotopique (CEI), montrant l'évolution des échanges en fonction du temps. En effet, la CEI permet de décrire les transferts sol-solution des éléments en prenant en compte la cinétique de transfert et la concentration de l'élément en solution. Cela aboutit à la définition de compartiments « cinétiques » dans lesquels les ions échangés ont les mêmes propriétés de vitesse d'échange. Un compartiment est défini comme la quantité d'une substance donnée dont toutes les parties constitutives possèdent une cinétique identique de transport ou de transformation. Il s'agit donc d'un ensemble homogène au regard d'un processus cinétique donné (Fardeau, 1993 ; Fardeau et Jappe, 1976). Les temps d'interaction courts définissent donc les compartiments labiles, à échanges rapides, contrairement aux temps longs qui correspondent à des échanges lents. Ainsi, on peut émettre l'hypothèse que les échanges rapides correspondent à des mécanismes de sorption de type adsorption, et les échanges longs à des mécanismes de sorption de type complexation, précipitation, voir diffusion dans le réseau cristallin des minéraux (Hamon et al., 2002).

Chapitre II.1

Développements méthodologiques d'une technique de cinétique d'échange isotopique :

Comparaison dans le cas du Cd entre les traceurs stables (^{106}Cd) et radioactifs ($^{109}\text{Cd}^*$).

Validation du traçage multi-élémentaire

II.1.1/ Introduction

Les premières études utilisant la dilution isotopique pour mesurer le compartiment échangeable ont porté sur le phosphore, élément nutritif essentiel pour les plantes (Fardeau, 1993 ; Fardeau et Guiraud, 1974 ; Fardeau et Jappe, 1976 ; Fardeau et Jappe, 1978). Les techniques de dilutions isotopiques ont ensuite été appliquées à d'autres éléments du sols à partir des années 1990, tels que Al, As, Cd, Ca, Cu, Fe, F, Pb, K, Mn, Ni, S et Zn pour évaluer les capacités d'apports des sols en nutriments ou pour étudier leurs propriétés de sorption en relation avec la minéralogie, le pH ou d'autres facteurs (Ahnstrom et Parker, 2001 ; Degryse et al., 2004 ; Degryse et Smolders, 2006 ; Hamon et al., 2002 ; Hamon et al., 2004 ; Lombi et al., 2003 ; Ma et al., 2006 ; Nolan et al., 2005a ; Nolan et al., 2005b ; Oliver et al., 2006 ; Sinaj et al., 1999 ; Smolders et al., 1999 ; Wendling et al., 2008).

Le traceur utilisé dans la plupart des premières études était un isotope radioactif, présentant l'avantage d'être détecté en quantité très faible. Cependant, le danger inhérent aux manipulations de la radioactivité est un inconvénient qui se cumule à la difficulté de tracer les isotopes aux périodes de désintégration trop courtes (^{64}Cu) et à l'impossibilité de manipuler *in situ*. Par ailleurs, le traçage simultané de plusieurs éléments est limité aux cas où les énergies d'émission sont suffisamment différentes (Degryse et al., 2004 ; Degryse et Smolders, 2006 ; Lombi et al., 2003). Avec le récent développement des techniques d'ICP-MS, l'utilisation des isotopes stables pour quantifier le compartiment d'élément échangeables est maintenant possible en mesurant en une seule fois une large gamme de rapports isotopiques (Becker et al., 1998 ; Becker et al., 2008). De plus, la précision est équivalente à celle du traçage radioactif (Ahnstrom et Parker, 2001 ; Nolan et al., 2005a ; Oliver et al., 2006). Cependant, très peu d'études ont tenté de comparer les dilutions d'isotopes stables et radioactifs (Nolan et al., 2005a) et la quantification simultanée des compartiments échangeables de plusieurs ETM par dilution isotopique multi-élémentaire n'a jamais été validée. Outre l'avantage d'être multi-élémentaire, cette technique évite les contraintes liées à la radioactivité. On s'affranchit par ailleurs des problèmes de spécificité des réactifs et des risques de reprecipitation des éléments inhérents aux extractions séquentielles.

L'objectif est ici, dans un premier temps, de s'assurer de la validité des résultats de DI de stables pour mesurer le compartiment échangeable d'un sol pollué, en comparant avec les résultats de DI de radioactifs, dans le cas d'une cinétique d'échanges isotopiques mono-élémentaire (^{106}Cd pour les stables et ^{109}Cd pour les radioactifs). Dans un second temps, nous validerons la DI multi-élémentaire en réalisant la même manipulation, sur le même sol, en utilisant le Cd comme référence. Enfin, nous étendrons la méthode multi-élémentaire à plusieurs sols ayant subi des intensités de contamination variables, afin de valider l'ensemble de la méthode quel que soit le sol, ses propriétés, et l'intensité de la contamination.

II.1.2/ Mise en œuvre de la Cinétique d'Echange Isotopique

II.1.2.1/ Considérations générales

La réalisation d'une dilution d'isotopes stables pour quantifier le compartiment d'éléments échangeables dans une solution ou un sol naturels, doit prendre en compte plusieurs paramètres :

1- TOUS les isotopes traceurs ajoutés doivent l'être sous forme dissoute stable (ne pas précipiter) afin d'assurer leur participation aux échanges à la surface des particules sur toute la durée de l'expérimentation. Par conséquent, les traceurs isotopiques sont stockés dans des solutions mères de HNO₃ à 2,5% afin d'être maintenus sous forme dissoute. Cela implique d'ajuster le pH de la solution de traceurs préparée afin de ne pas modifier par la suite le pH des échantillons et donc l'équilibre chimique établi. Il s'agit donc de trouver un bon compromis entre la neutralisation du pH de la solution et le maintien des traceurs sous forme dissoute. Toute perte de substance (échantillon ou spike) avant que l'échange isotopique ne soit complet peut provoquer d'importantes erreurs ;

2- Un certain nombre d'études considère que, afin de ne pas perturber l'équilibre chimique établi entre phase dissoute et particulaire, la quantité de traceurs ajoutée doit être suffisamment faible : de façon empirique, une quantité inférieure ou égale à 1% de la quantité totale de l'élément ne perturbe pas l'équilibre chimique (Fardeau et Guiraud 1974 ; Fardeau et Jappe, 1976). Dans notre cas, le traceur ajouté est à l'équilibre isotopique avec le compartiment « total » d'éléments échangeables « Ea » que nous cherchons à quantifier, par conséquent la quantité de traceurs ajoutée n'a aucun impact sur le résultat, comme nous le verrons ci-après ;

3- Comme pour toute dilution isotopique basée sur l'analyse des rapports isotopiques par ICP-MS (ici ¹⁰⁶Cd/¹¹⁴Cd), l'incertitude sur la mesure de ces rapports est optimale pour un rapport spike/(normal + spike) = 0.5 (Allègre, 2005). Ainsi, la quantité de traceur ajoutée doit tenir compte de la quantité d'élément en solution, ainsi que de la diminution de la quantité du traceur en solution dans le cas d'une CEI, afin de minimiser cette incertitude ;

4- Idéalement, la solution de traceurs contient 100% d'un isotope X, tandis que la solution naturelle contient 100% d'un autre isotope Y du même élément. En pratique et dans la majorité des cas, un élément est présent dans la nature sous la forme de plusieurs isotopes (X, Y, Z...) avec généralement un isotope majoritaire Y. De même, il est rare d'obtenir par synthèse des solutions de traceurs enrichie à 100% en un seul isotope X. Lors de la dilution isotopique, les abondances isotopiques du mélange dépendent donc directement des abondances isotopiques des solutions naturelles et du traceur (Figure II.1.1). Il est donc indispensable de mesurer ces dernières en même temps que celle du filtrat ;

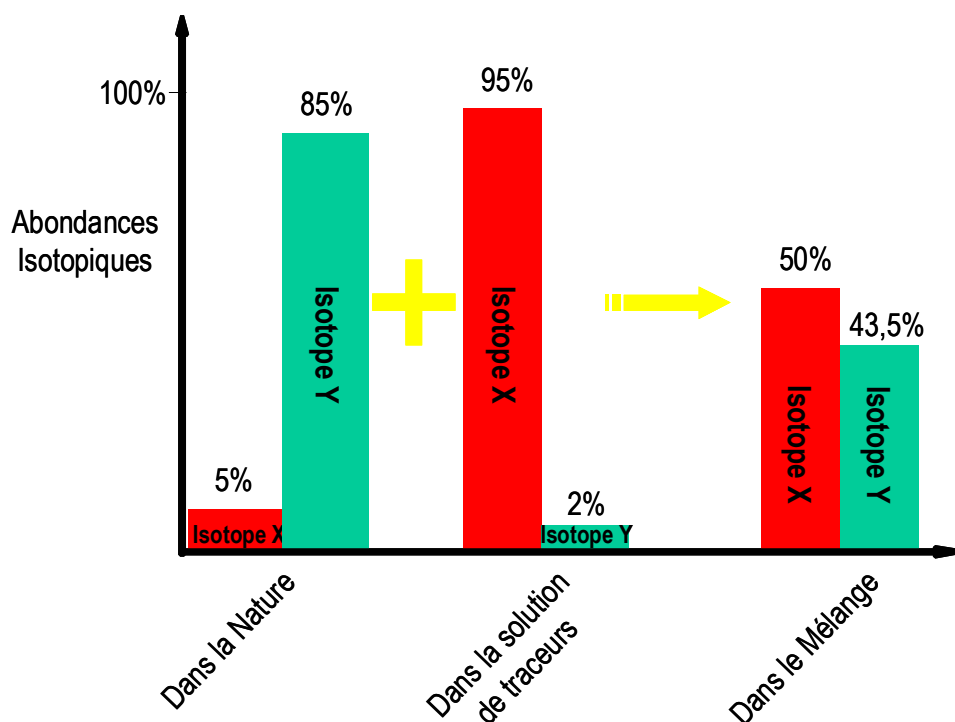


Figure II.1.1 : Evolution des abondances isotopiques au cours du spike. Les pourcentages sont donnés à titre d'exemple.

5- Le volume de la solution de traceurs à ajouter doit être le plus petit possible afin de ne pas diluer les échantillons. Ce volume a été fixé à 10 μ L de solution pour 10mL d'échantillon, ce qui est le meilleur compromis permettant de conserver une bonne reproductibilité des ajouts ;

6- La concentration totale en éléments dans la solution doit demeurer constante au cours de l'expérience.

II.1.2.2/ Mode opératoire

La cinétique d'échange isotopique est réalisée dans le laboratoire de chimie et non en salle blanche, contrairement à la calibration des traceurs et à la préparation des analyses ICP-MS. Cette précaution est prise afin de ne pas contaminer la salle blanche lors de l'expérimentation de traçage isotopique.

Chaque solution de sol (1 g de sol + 10 mL d'eau MilliQ) est placée sur agitateur mécanique (40 tours minutes) pendant 16h à 20-23°C. A $t = 0$, 10 μ L de solution de traceurs stables ou radioactifs sont ensuite ajoutés aux échantillons, qui sont replacés sur l'agitateur. La cinétique d'échange isotopique est réalisée de 1 minute à 7 jours (soit 10 060 minutes), en effectuant huit prélèvements à : 1, 10, 30, 60, 180, 420, 1410 et 10 060 minutes. Chaque essai est tripliqué afin de contrôler la reproductibilité de la manipulation. Chacun de ces prélèvements est réalisé dans un flacon unique, afin de ne pas perturber le rapport sol/solution (soit 24 flacons par cinétique = 8 temps * 3 répétitions). Pour chaque temps d'interaction, 2 mL de solution de sol sont prélevés et filtrés sur filtres seringues à 0.2 μ m (Minisart ® Sartorius). 3 blancs de filtration sont aussi réalisés afin de déterminer la contribution des filtres.

Cette manipulation a dans un premier temps été réalisée sur un sol rivulaire du Rieu Mort prélevé sur le site de Viviez-Decazeville (V1). Ce sol est contaminé en ETM (dont $[Cd] = 47.4 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). Trois CEI ont été réalisées en parallèle : une avec un traceur radioactif (^{109}Cd , 32 kBq), représentant moins de 0.003% du Cd total, et deux avec des traceurs stables (^{106}Cd , Spectrascan[®]). Ces dernières ont été faites dans deux configurations différentes : i) avec 0.1 μg (10 μL) de traceurs, soit ~ 0.2% du Cd total et ii) avec 1 μg (100 μL) de traceurs, soit ~ 2% du Cd total. Pour l'expérience avec le Cd radioactif, un échantillon supplémentaire de solution de sol a été préparé pour mesurer la quantité totale de radioactivité introduite « R » (2 g de sol dans 20 mL d'eau MilliQ). La suspension a été agitée pendant 16h puis filtrée selon le même protocole que précédemment, afin d'obtenir 10 mL de solution. Puis la même quantité de ^{109}Cd que pour les autres échantillons a été introduite. La solution a été agitée puis 1 mL prélevé et filtré après 420 minutes avec 4 réplicats. Par ailleurs, à $t = 60, 420$ et 10060 minutes des filtrats supplémentaires ont été réalisés pour mesurer la quantité de Cd stable en solution.

Dans un second temps, des CEI ont été réalisées de façon multi-élémentaire, c'est-à-dire en ajoutant 10 μL d'une solution contenant plusieurs traceurs stables, ^{106}Cd , ^{67}Zn , ^{62}Ni , ^{65}Cu et ^{204}Pb , chaque aliquote contenant 0.1 μg de chacun de ces éléments. Une CEI a été réalisée sur le même sol que précédemment (sol « V1 ») afin de comparer le comportement du traceur stable (^{106}Cd) seul et associé à d'autres traceurs. Trois autres CEI ont été réalisées sur trois autres sols moins contaminés que V1, voire non contaminés (Tableau II.1.1). Ces CEI ont été réalisées à la fois en traçage stable (multi-élémentaire) et radioactif (mono-élémentaire, ^{109}Cd).

Tableau II.1.1 : Teneurs en éléments traces métalliques dans les sols étudiés (en $\mu\text{g}/\text{g}$). Comparaison avec les valeurs du Réseau de Mesure de la Qualité des Sols (RMQS, <http://indiquasol.orleans.inra.fr/geoindiquasol/descriptions/surv.php>).

≠ sols Profondeur	V1 total (0-20cm)	V0 total (0-20cm)	L0 total (0-20cm)	B2 total (0-20cm)	Valeurs RMQS	
					Médiane	Maximum
Ni ($\mu\text{g}/\text{g}$)	44.2	26.9	18.4	26.0	18.9	73.1
Cu ($\mu\text{g}/\text{g}$)	147.3	46.3	19.1	41.8	12.9	365.0
Zn ($\mu\text{g}/\text{g}$)	2982.9	876.8	81.8	639.0	58.6	1231.0
Cd ($\mu\text{g}/\text{g}$)	47.4	8.8	0.8	10.7	0.2	5.5
Pb ($\mu\text{g}/\text{g}$)	850.8	243.6	35.4	108.8	27.8	283.0

II.1.3/ Analyses

II.1.3.1/ Traçage radioactif ($^{109}\text{Cd}^*$)

L'activité (r_t) de ^{109}Cd dans les filtrats est mesurée par scintillation liquide (Fluoran Safe, Scintran ®) avec un compteur à scintillation liquide (Tri-Carb 2100TR, Packard). Le temps de comptage pour chaque échantillon est de 10 minutes maximum. La concentration en Cd total a été mesurée avec un Spectrophotomètre d'Absorption Atomique Electrothermique (ETAAS, Solaar Thermo Elemental).

II.1.3.2/ Traçage stable : analyse des rapports isotopiques

L'analyse des rapports isotopiques est réalisée par ICP-MS quadrupolaire (Elan 6000, Perkin Elmer, LMTG).

Les filtrats, les blancs de filtration de la CEI et la solution de traceurs sont dilués en salle blanche par pesées, avec HNO_3 2 %. Le facteur de dilution est fixé sur la base des teneurs totales en éléments dans chaque sol considéré. L'analyse d'une solution standard multi-élémentaire permet un étalonnage externe.

Les rapports isotopiques suivants : $\frac{^{62}\text{Ni}}{^{58}\text{Ni}}$; $\frac{^{65}\text{Cu}}{^{63}\text{Cu}}$; $\frac{^{67}\text{Zn}}{^{64}\text{Zn}}$; $\frac{^{106}\text{Cd}}{^{114}\text{Cd}}$; $\frac{^{204}\text{Pb}}{^{208}\text{Pb}}$ sont analysés dans

les filtrats de la CEI, les solutions de traceurs et de standards. Ces rapports bruts directement introduits dans l'équation II.1.4 (ci-après) permettent de s'affranchir du biais de masse induit par la machine. Les isotopes ^{57}Fe , ^{83}Sr , ^{105}Pd , ^{118}Sn , ^{147}Nd et ^{202}Pb sont aussi analysés afin de quantifier les interférences isobariques sur les isotopes mesurés. L'analyse des rapports isotopiques est réalisée sur 25 blocs de 100 mesures pour chaque échantillon. La précision associée est en général meilleure que 0,5%. La stabilité de l'analyse des compositions isotopiques a été testée par la mesure d'un ensemble d'échantillons de concentrations variables (Freydier et al., 1995) et s'avère très stable comparée aux variations isotopiques attendues dues au spikage. Le Zn étant particulièrement concentré dans ces sols (jusqu'à $\approx 3000 \mu\text{g/g}$) par rapport aux autres éléments, la mesure du rapport

$\frac{^{67}\text{Zn}}{^{64}\text{Zn}}$ n'a pas pu être réalisée simultanément et une dilution plus importante a été nécessaire.

II.1.4/ Calcul des quantités d'éléments échangés

II.1.4.1/ Avec un traceur radioactif ($^{109}\text{Cd}^*$)

Dans le système sol-solution à l'équilibre (état stationnaire), l'échange entre les ions radioactifs ajoutés et les ions stables échangeables présents sur la phase solide du sol entraîne une diminution de la radioactivité de la solution selon l'équation suivante (Fardeau et Jappé, 1976) :

$$r_t/R = [r_1/R] * [t + (r_1/R)^{1/n}]^{-n} + r_{\text{éq}}/R \quad \text{[Equation II.1.1]}$$

r_t : radioactivité restant dans la solution au temps t (Bq) ;

R : radioactivité introduite totale (Bq) ;

r_1 et $r_{\text{éq}}$: radioactivité restant dans la solution après 1 minute et à un temps infini (Bq) ;

n : paramètre décrivant le taux de disparition du traceur de la solution après 1 minute.

Dans cette méthode, les ions stables et radioactifs sont supposés se comporter de façon identique dans le système sol-solution et, à tout instant t , l'activité spécifique des ions considérés dans la solution de sol est identique à celle des ions échangés dans le système sol-solution. Ainsi, la concentration $E_e(t)$ (mg/l) d'ions échangeables à un temps t est égale à :

$$E_e(t) = 10 * C * R / r_t \quad \text{[Equation II.1.2]}$$

avec C la concentration de l'ion considéré dans la solution (mg/l).

Le paramètre n est calculé comme étant la pente de la régression linéaire entre $\ln(10C/E_{\text{tr}_{\text{éq}}}/R)$ et $\ln(t)$. $r_{\text{éq}}/R$ est approximé par le rapport entre la quantité de Cd dissous et la quantité totale de Cd dans le sol (équation II.1.3) car à un temps infini, l'ensemble du Cd est supposé échangeable.

$$r_{\text{éq}}/R = 10C/Cd_t \quad \text{[Equation II.1.3]}$$

avec Cd_t la concentration totale en Cd dans le sol.

C'est, dans ce cas, le compartiment « E_e » des éléments sous forme particulaire et échangeable qui est quantifié. D'un point de vue pratique, l'ensemble de l'expérience de traçage radioactif a été réalisée par le Dr. V. Sappin-Didier de l'UMR TCEM de l'INRA de Bordeaux.

II.1.4.2/ Avec un traceur stable

Selon le principe du traçage isotopique (Figure 2.2, précédemment), il est possible de calculer la quantité d'isotope naturel majoritaire « Y » ayant été échangé, à partir de la mesure des rapports isotopiques dans les filtrats, dans les solutions standards naturelles et dans la solution de traceurs. Une formule de dilution isotopique classique (Rodriguez-Gonzalez et al., 2005) permet de déterminer la quantité de métal Echangeable « Ea » correspondante :

$$Ea = Q_S * \times \frac{M_{STD}}{M_S} \times \frac{A_S}{A_{STD}} \times \frac{\left(\frac{IT}{IN}\right)_S - \left(\frac{IT}{IN}\right)_F}{\left(\frac{IT}{IN}\right)_F - \left(\frac{IT}{IN}\right)_{STD}} \quad [\text{Equation II.1.4}]$$

- Q_S est la quantité de traceur ajoutée (en μg) pour 1g d'échantillon ;
- M_{STD} et M_S sont les masses atomiques du métal dans la solution standard et dans la solution de traceur (en g/mol), respectivement ;
- A_{STD} et A_S sont les abondances de l'isotope naturellement majoritaire dans la solution standard et dans la solution de traceur (en %), respectivement ;
- $\left(\frac{IT}{IN}\right)_S$, $\left(\frac{IT}{IN}\right)_F$ et $\left(\frac{IT}{IN}\right)_{STD}$ sont les rapports isotopiques « isotope traceur »/« isotope naturel » mesurés dans la solution de traceurs, dans le filtrat et dans le standard, respectivement.

Le calcul de la quantité d'éléments échangeables tel que nous venons de le voir nécessite de connaître très précisément la quantité Q_S de traceurs ajoutés à chaque échantillon. Bien que conservés dans des solutions d'acide nitrique, les traceurs peuvent voir leurs concentrations évoluer au cours du temps, soit par des phénomènes d'adsorption sur les parois des récipients, soit par évaporation. Il est donc indispensable, avant toute opération de dilution isotopique, de calibrer les solutions de traceurs. Le moyen le plus précis et le plus efficace pour réaliser cette calibration est d'effectuer une dilution isotopique de la solution de traceurs avec une solution de standards elle-même parfaitement calibrée.

II.1.4.3/ Calibration des traceurs stables

Mise en œuvre

Deux dilutions isotopiques ont été réalisées en parallèle, par pesées. Les mélanges 1 et 2 ayant des rapports solution de spike/solution standard de 1/9 et de 5/5, respectivement. Les solutions mères de traceurs de Ni, Cu, Zn, Cd et Pb utilisées sont de la marque Spectrascan[®]. La solution de standards multi-élémentaire utilisée provient du Lot n°54 préparé au LMTG à partir de solutions de standards internationaux certifiées (Inorganic Venture[®], Tableau II.1.2).

Tableau II.1.2 : Données théoriques certifiées sur la solution de standards et les solutions de traceurs (spikes) utilisées. A = abondances isotopiques, en % ; M. Mol. = masse molaire de l'élément considéré.

Ni		Solution Standard	Solution de Spikes	Cu		Solution Standard	Solution de Spikes	Pb		Solution Standard	Solution de Spikes
A (%) 58		68.077	1.892	A (%) 63		69.170	0.390	A (%) 208		52.400	11.870
A (%) 62		3.635	96.632	A (%) 65		30.830	99.610	A (%) 204		1.400	69.293
M. Mol. (g/mol)		58.690	61.829	M. Mol. (g/mol)		63.546	64.920	M. Mol. (g/mol)		207.200	204.897
⁶² Ni/ ⁵⁸ Ni		0.053	51.074	⁶⁵ Cu/ ⁶³ Cu		0.446	255.410	²⁰⁴ Pb/ ²⁰⁸ Pb		0.027	5.838

Zn		Solution Standard	Solution de Spikes	Cd		Solution Standard	Solution de Spikes
A (%) 64		48.630	1.113	A (%) 114		28.640	6.210
A (%) 67		4.100	94.600	A (%) 106		0.890	79.013
M. Mol. (g/mol)		65.390	66.897	M. Mol. (g/mol)		112.411	107.243
⁶⁷ Zn/ ⁶⁴ Zn		0.084	84.996	¹⁰⁶ Cd/ ¹¹⁴ Cd		0.031	12.724

Analyse par ICP-MS

Les rapports isotopiques suivants : $\frac{^{62}\text{Ni}}{^{58}\text{Ni}}$; $\frac{^{65}\text{Cu}}{^{63}\text{Cu}}$; $\frac{^{67}\text{Zn}}{^{64}\text{Zn}}$; $\frac{^{106}\text{Cd}}{^{114}\text{Cd}}$ et $\frac{^{204}\text{Pb}}{^{208}\text{Pb}}$ ont été analysés par

ICP-MS quadrupolaire (Elan 6000, Perkin Elmer, LMTG) dans les mélanges 1 et 2, ainsi que dans le standard n°54 et dans la solution de traceurs (spikes). Les isotopes ⁵⁷Fe, ¹⁰⁵Pd, ¹¹⁸Sn et ²⁰²Pb ont aussi été analysés afin de corriger d'éventuelles interférences isobariques sur les isotopes mesurés. L'analyse des rapports isotopiques a été réalisée sur 25 blocs de 100 mesures pour chaque échantillon. Les rapports isotopiques extrêmes ont été éliminés pour ne conserver que la « valeur plateau ». L'incertitude analytique associée est inférieure à 0,5%. Chaque analyse a été dupliquée et la moyenne des rapports isotopiques a été corrigée du biais de masse. Le facteur correctif utilisé a été calculé à partir des R.I. théoriques et mesurés dans le mélange 2 (rapport 5/5), pour lequel les rapports mesurés avaient la meilleure précision analytique (Tableau II.1.3).

Tableau II.1.3 : Rapports isotopiques théoriques et mesurés corrigés du facteur correctif, dans la solution standard, dans la solution de traceurs (spikes), ainsi que dans les mélanges 1 et 2.

		Solution Standard		Solution de Spikes		Mélange 1		Mélange 2	
			2 σ		2 σ		2 σ		2 σ
⁶² Ni/ ⁵⁸ Ni	Théorique	0.053		51.074					
Fact. Corr. = 0.750	Mesuré corrigé	0.054	0.001	51.421	1.261	0.133	0.002	0.764	0.012
⁶⁵ Cu/ ⁶³ Cu	Théorique	0.446		255.410					
Fact. Corr. = 0.830	Mesuré corrigé	0.423	0.005	105.834	1.721	0.585	0.006	1.851	0.020
⁶⁷ Zn/ ⁶⁴ Zn	Théorique	0.084		84.996					
Fact. Corr. = 1.280	Mesuré corrigé	0.093	0.001	54.740	0.637	0.171	0.002	0.579	0.639
¹⁰⁶ Cd/ ¹¹⁴ Cd	Théorique	0.031		12.724					
Fact. Corr. = 1.579	Mesuré corrigé	0.033	0.001	10.761	0.113	0.138	0.001	0.802	0.006
²⁰⁴ Pb/ ²⁰⁸ Pb	Théorique	0.027		5.838					
Fact. Corr. = 0.887	Mesuré corrigé	0.023	0.001	5.438	0.090	0.170	0.003	1.094	0.029

Calcul des concentrations dans les solutions mères des traceurs

Ces rapports isotopiques corrigés permettent ensuite le calcul précis des concentrations en élément dans chaque solution mère de traceurs :

$$[M]_{Spike} = [M]_{Std} \cdot \frac{m_{Std}}{m_{Spike}} \cdot \frac{M_{M_{Spike}}}{M_{M_{Std}}} \cdot A_{MY})_{Std} \cdot \frac{\left(1 - \frac{M_Y}{M_X}\right)_{mélange} \cdot \left(\frac{M_X}{M_Y}\right)_{Std}}{\left(\frac{M_Y}{M_X}\right)_{mélange} - \left(\frac{M_Y}{M_X}\right)_{Spike}} \quad [\text{Equation 1.4.2}]$$

Avec :

- $[M]_{Spike}$ et $[M]_{Std}$ = concentrations de l'élément considéré dans la solution de traceurs et dans le standard, respectivement, en mg/L ;
- m_{Spike} et m_{Std} = masses de solutions de traceurs et de standards prélevées pour réaliser le mélange ;
- M_{MSpike} et M_{MStd} = masses molaires de l'élément « M » considéré dans la solution de traceurs et de standards, respectivement, en g/mol ;
- $A_{MY})_{Std}$ = Abondance de l'isotope Y dans le standard ;
- M_X et M_Y = Isotopes de M majoritaires dans les solutions de traceurs et de standards, respectivement.

Les concentrations totales ainsi calculées dans chaque solution mère de traceurs sont légèrement différentes des concentrations théoriques certifiées, particulièrement pour le Cd et pour le Pb (Tableau II.1.4). Pour toutes les expérimentations de dilution isotopiques de stables visant à quantifier le compartiment échangeable, nous utiliserons par la suite la moyenne des concentrations calculées avec les mélanges 1 et 2.

Tableau II.1.4 : Concentrations totales calculées en Ni, Cu, Zn, Cd et Pb dans les solutions mères de traceurs.

	Mélange 1 (mg/L)	Mélange 2 (mg/L)	Moyenne (mg/L)	2 σ
[Ni]	10.109	10.175	10.142	0.027
[Cu]	10.527	10.447	10.487	0.021
[Zn]	9.175	9.035	9.105	1.562
[Cd]	7.213	7.212	7.212	0.013
[Pb]	7.279	7.240	7.259	0.044

II.1.5/ Résultats et discussion

II.1.5.1/ Comparaison traceurs radioactifs/stables ($^{109}\text{Cd}^*/^{106}\text{Cd}$)

Rapports isotopiques

La moyenne des rapports isotopiques $^{106}\text{Cd}/^{114}\text{Cd}$ mesurés dans les trois essais est donnée dans le tableau II.1.5 pour chaque temps de prélèvement, pour la solution de traceurs (spike) et pour le standard « JMC-Cd Münster », dans les deux cas envisagés (traçage à 2% et à 0.2% du Cd total).

Tableau II.1.5 : Moyennes des rapports isotopiques mesurés dans la solution de traceurs (spikes), dans le standard international JMC Cd « Münster » et dans les filtrats réalisés après différents temps d'interaction pour les deux cas envisagés : à 100 µg/L et à 10 µg/L en ^{106}Cd , soit 2% et 0.2% de Cd total, respectivement.

	Tps d'interaction (min)	2% de Cd tot.		0.2% de Cd tot.		$^{109}\text{Cd}^*$	
		$^{106}\text{Cd}/^{114}\text{Cd}$	2σ	$^{106}\text{Cd}/^{114}\text{Cd}$	2σ	rt/R	2σ
Spikes		7.5523		7.5523			
STD JMC Cd		0.0360	0.0006	0.0360	0.0006		
V1-1	1	0.1741	0.0003	0.0622	0.0008	0.1629	0.0188
V1-10	10	0.1319	0.0004	0.0491	0.0008	0.0925	0.0107
V1-30	30	0.1189	0.0004	0.0474	0.0009	0.0728	0.0084
V1-60	60	0.1131	0.0004	0.0453	0.0008	0.0656	0.0076
V1-180	180	0.1055	0.0006	0.0446	0.0007	0.0568	0.0066
V1-420	420	0.1049	0.0005	0.0432	0.0008	0.0522	0.0060
V1-1410	1410	0.1016	0.0005	0.0428	0.0006	0.0466	0.0054
V1-10080	10080	0.0931	0.0006	0.0423	0.0007	0.0322	0.0037
Si 100% d'échangeable		0.0846		0.0404			

On observe dans les deux cas une diminution progressive du rapport isotopique dans les filtrats, donc dans la phase dissoute (Figure II.1.2). Ce rapport est logiquement plus proche du pôle « traceur » (≈ 7.55) immédiatement après l'injection des traceurs. Il décroît ensuite en direction du pôle naturel (≈ 0.04) au cours du temps et des échanges phases solide/dissoute (équilibre dynamique), jusqu'à atteindre l'équilibre isotopique (asymptote horizontale). Dans le cas où cette asymptote serait égale au rapport isotopique mesuré dans la solution de sol totale spikée mais non filtrée, alors 100% du Cd présent dans cette solution serait sous forme échangeable (Figure II.1.2).

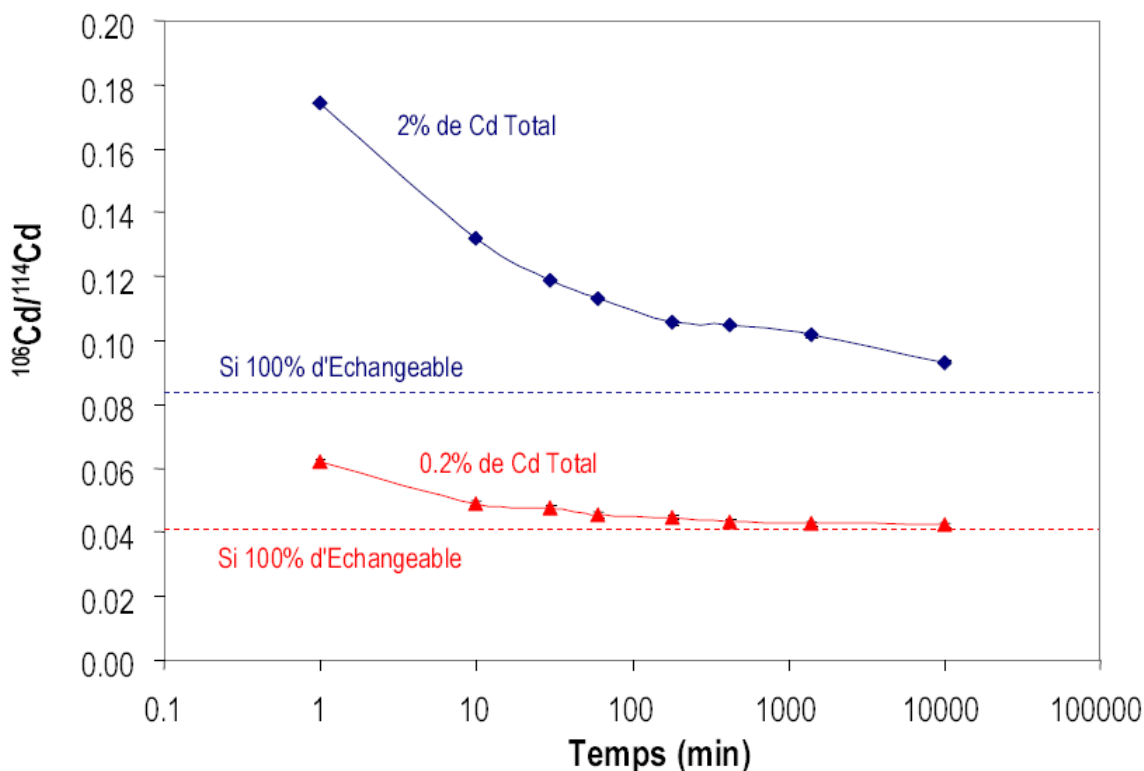


Figure II.1.2 : Evolution des rapports isotopiques en fonction du temps dans les différents filtrats lors de la cinétique d'échange isotopique. Quelle que soit la quantité de traceur (2% ou 0.2% du Cd total), le rapport isotopique du filtrat tend vers sa valeur théorique correspondant à 100% de Cd échangeable.

Echangeable

Les quantités de Cd échangeable calculées par dilution isotopique de stables ($E^{106}\text{Cd}$) et de radioactifs ($E^{109}\text{Cd}$) ont été calculées par les deux méthodes en chaque point de prélèvement sur une semaine (Tableau II.1.6).

Tableau II.1.6 : Quantités de Cd échangées par kg de sol V1 en mg/kg et en pourcents, calculées dans le cas de cinétiques d'échanges isotopiques réalisées avec des isotopes stables et radioactifs avec : i) ^{106}Cd à 2% du Cd total ; ii) ^{106}Cd à 0.2% du Cd total et iii) $^{109}\text{Cd}^*$ à 0.003% du Cd total.

Tps d'interaction (min)	$E_{2\%}^{106}\text{Cd}$		$E_{0.2\%}^{106}\text{Cd}$		$E_{0.2\%}^{106}\text{Cd}$		$E^{109}\text{Cd}^*$		$E^{109}\text{Cd}^*$	
	(mg.kg-1)	σ	(%)	(mg.kg-1)	σ	(%)	(mg.kg-1)	σ	(%)	
V1-1	12.1	0.2	25.6	6.5	0.2	13.7	7.6	0.2	16.0	
V1-10	17.6	0.3	37.1	13.0	0.3	27.5	11.9	0.6	25.0	
V1-30	20.4	0.3	43.1	15.0	0.5	31.6	14.4	0.9	30.3	
V1-60	21.9	0.4	46.3	18.4	0.5	38.8	16.1	1.1	34.0	
V1-180	24.4	0.4	51.4	19.9	0.5	42.0	19.1	1.4	40.3	
V1-420	24.6	0.4	51.9	23.9	0.7	50.5	21.5	1.6	45.3	
V1-1410	25.8	0.4	54.5	25.3	0.7	53.4	24.9	1.8	52.6	
V1-10080	29.7	0.5	62.7	27.1	0.7	57.2	27.9	1.4	58.8	
Si 100% d'échangeable	47.4		100.0	47.4		100.1			100.0	

On observe dans les trois cas (Figure II.1.3) que la quantité de Cd échangée par kg de sol augmente très rapidement au cours des 7 premières heures de l'expérience en moyenne de 8.4 mg/kg après 1 minute à 23.0 mg/kg après 7 heures. En revanche, cette quantité évolue peu ensuite, pour atteindre après une semaine 28.0 mg/kg.

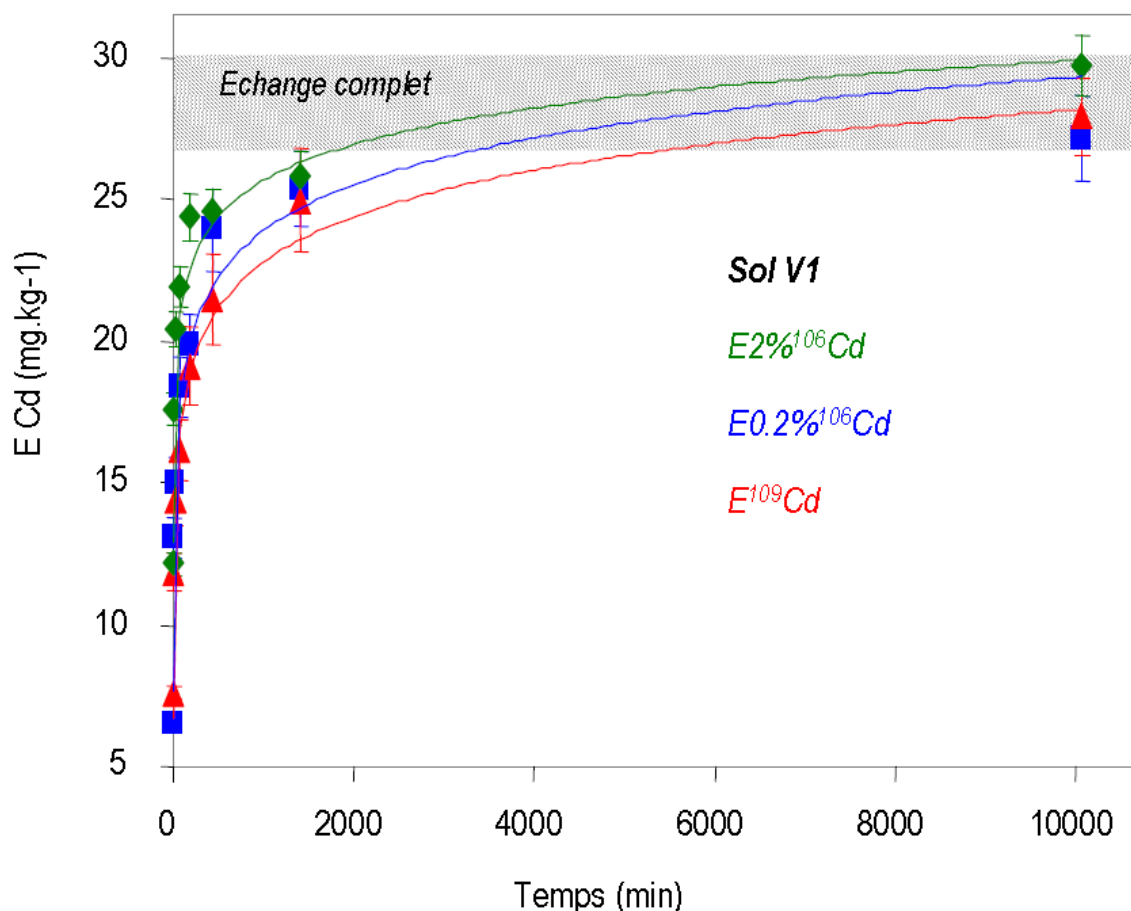


Figure II.1.3 : Evolution des quantités de Cd isotopiquement échangées par kg de sol en fonction du temps d'interaction entre les traceurs et la solution de sol. En rouge ($E^{109}\text{Cd}$) = cas du traceur radioactif ; en bleu ($E^{0.2\%^{106}\text{Cd}}$) = cas du traceurs stable à 0.2% du Cd total et en vert ($E^{2\%^{106}\text{Cd}}$) = cas du traceur stable à 2% du Cd total. Dans les trois cas on observe un échange très rapide en début d'expérience puis un échange plus lent ensuite. Les trois courbes tendent vers une même valeur « plateau » correspondant à un échange isotopique complet.

Cette faible variation correspond à l'établissement progressif de l'équilibre isotopique : la quantité de Cd échangeable calculée au bout d'une semaine donne une bonne indication de la taille du compartiment échangeable de cet élément dans ce sol (soit environ 60% du Cd total). Cependant, le plateau n'est pas totalement atteint après une semaine d'interaction et il est impossible de certifier que cette valeur ne continue pas à augmenter.

On obtient une excellente corrélation entre les résultats donnés par les traceurs radioactifs et stables ($E^{0.2\%^{106}\text{Cd}}$ vs $E^{109}\text{Cd}$, $R^2 = 0.97$ et $E^{2\%^{106}\text{Cd}}$ vs $E^{109}\text{Cd}$, $R^2 = 0.93$, Figure II.1.4). Ces corrélations sont d'autant plus probantes qu'elles résultent de deux manipulations successives et sont soumises à l'hétérogénéité des échantillons. La différence entre le compartiment « Ee », quantifié avec les traceurs radioactifs, et le compartiment « Ea » quantifié avec les traceurs stables correspond à la quantité de Cd sous forme dissoute « Cs », soit environ 1 mg de Cd dissous pour 30 mg de Cd échangeable. Cette différence est mineure au regard des incertitudes expérimentales.

Les valeurs de ECd calculées après une semaine d'interaction sont similaires, malgré les quantités très différentes de traceurs ajoutés : 70 et 700 fois plus de ^{106}Cd que de ^{109}Cd pour les courbes $E^{0.2\%^{106}\text{Cd}}$ et $E^{2\%^{106}\text{Cd}}$, respectivement. En effet, dans la mesure où le traceur est à l'équilibre isotopique avec l'ensemble du compartiment « Ea » d'un élément ($E_a = E_e + C_s =$

quantité particulaire échangeable ET quantité dissoute), alors c'est bien l'ensemble de ce compartiment qui est quantifié. La quantité de traceur ajoutée n'a donc pas d'impact sur la mesure du compartiment d'éléments échangeable « Ea ». Cependant, elle est limitée par le produit de solubilité de chaque élément considéré : une quantité trop forte de traceur ajoutée peut provoquer sa précipitation et biaiser l'échange isotopique.

Ces résultats montrent qu'un traceur stable (^{106}Cd) peut être utilisé au même titre qu'un traceur radioactif (^{109}Cd) pour quantifier le compartiment échangeable total de cet élément dans le sol considéré.

II.1.5.2/ Impact du pH

Une différence significative est cependant observée pour les temps courts pour la manipulation à 2% du Cd total. En effet, les valeurs de E_{Cd} sont dans ce cas-là supérieures à celles observées pour les deux autres expériences, puis retrouvent des valeurs proches de celles des deux autres manipulations en 7h environ.

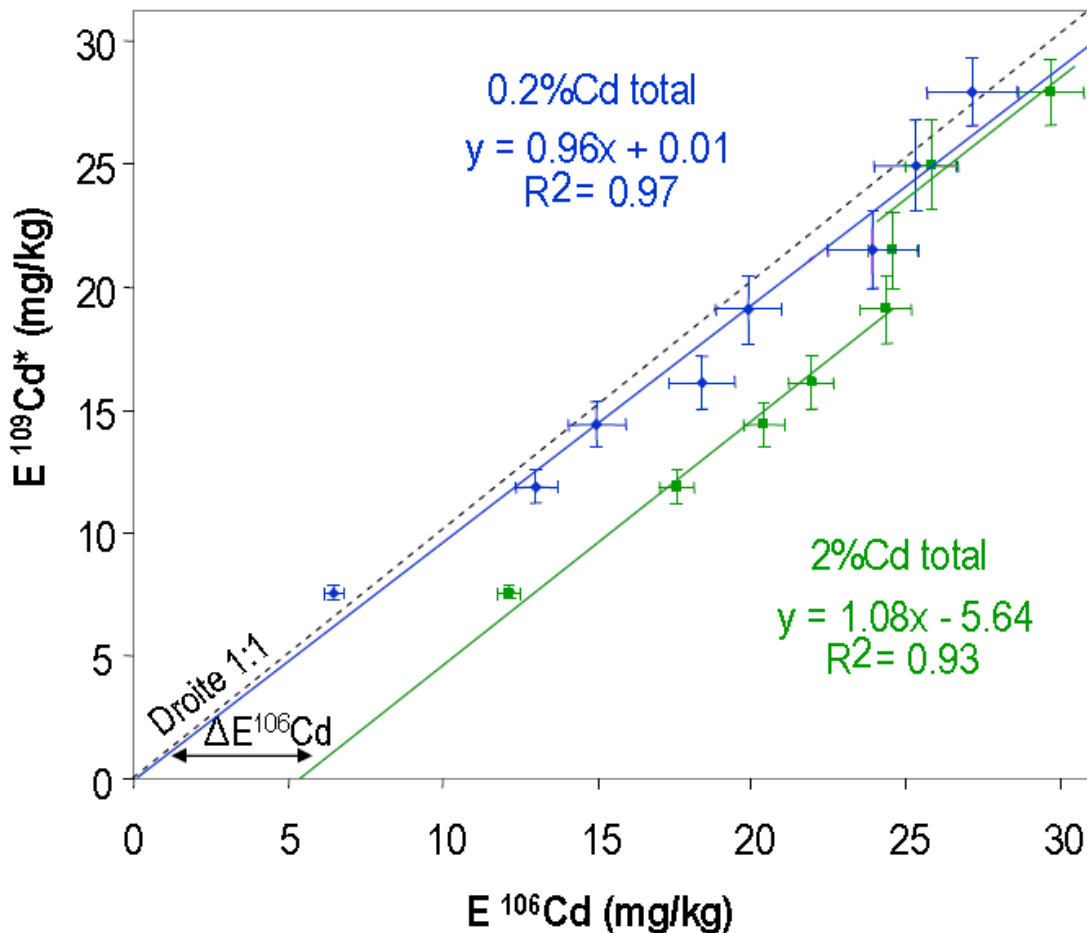


Figure II.1.4 : Comparaison entre les quantités de Cd échangées par kg de sol calculées par cinétique d'échange d'isotopes radioactifs ($^{109}\text{Cd}^*$) et stables (^{106}Cd), pour ^{106}Cd ajouté = 2% et 0.2% du Cd total.

Cela signifie que, pour la manipulation avec $^{106}\text{Cd} = 2\%$ du Cd total, davantage de traceurs ont échangés dans les temps courts (entre $t = 0$ et 1 minute) que pour la manipulation avec $^{106}\text{Cd} = 0.2\%$ du Cd total. Le rapport $^{106}\text{Cd}/^{114}\text{Cd}$ est donc plus faible et le $E^{106}\text{Cd}$ plus important. Cette différence de comportement n'étant pas due à la quantité de traceur ajoutée, comme nous l'avons vu

précédemment, elle peut par contre est liée à la diminution du pH observée lors de l'ajout des traceurs. En effet, ceux-ci sont stockés dans des solutions mères de HNO₃ à 2,5% afin d'être maintenus sous forme dissoute. Pour ces deux manipulations (E¹⁰⁶Cd = 0.2% et 2% du Cd total) le pH de la solution de traceurs n'a pas été neutralisé avant spikage. En conséquence, le pH de la solution de sol a chuté de 6.9 avant l'ajout des traceurs à 5.9 et 4.5 après l'ajout de 10 µL et 100 µL de solution de traceurs (soit 0.2% et 2% du Cd total, respectivement). La diminution rapide du pH dans le deuxième cas semble « libérer » davantage de Cd, ou du moins le rendre disponible immédiatement pour participer aux échanges isotopiques, d'où la « surestimation » du compartiment de Cd échangeable dans les temps courts. On peut alors remarquer que E0.2%¹⁰⁶Cd est identique à E¹⁰⁹Cd y compris aux temps courts, bien que l'ajout de ¹⁰⁶Cd à 0.2% du Cd total induit une baisse d'une unité de pH, ce qui n'est pas le cas du traceur radioactif : son ajout ne modifie pas celui-ci. Il faut noter que la baisse du pH dans le cas de ¹⁰⁶Cd = 2% du Cd total place l'échantillon dans une situation comparable aux premières étapes d'une extraction chimique séquentielle classique (quantification du compartiment échangeable chimiquement, pH = 5, Tessier, 1979, cf Chapitre II.2). Néanmoins, ce Cd libéré prématurément suite à la baisse de pH appartient réellement au compartiment « Ea ». Il finit donc par être accessible aux échanges isotopique comme cela est montré dans les cas du traçage avec ¹⁰⁶Cd = 0.2% du Cd total ou dans le cas du traçage radioactif (¹⁰⁹Cd).

Ces résultats démontrent que la quantification du compartiment échangeable total du Cd est réalisable y compris avec une solution de traceurs légèrement acide. Cependant, pour réaliser une cinétique d'échanges isotopiques et suivre de façon fiable les échanges ayant lieu aux temps courts, il est nécessaire d'ajuster au mieux le pH de la solution de traceurs préparée afin de ne pas modifier par la suite le pH des échantillons et donc l'équilibre chimique établi. Il s'agit donc de trouver un bon compromis entre la neutralisation de la solution de traceurs et le maintien de ces derniers sous forme dissoute. Cela représente un point sensible de la méthode pour certains éléments qui précipitent ou s'adsorbent facilement (tels que le thorium).

II.1.5.3/ Validation de la CEI stable multi-élémentaire

La quantification simultanée du compartiment échangeable de plusieurs éléments d'un même sol peut poser des problèmes de compétition inter-élémentaire lors de l'échange isotopique. Cette compétition éventuelle dépend de la spécificité et des types de sites mis en jeu au cours de l'échange. Afin de répondre à cette question, des cinétiques d'échange isotopique ont été réalisées sur quatre sols en ajoutant une solution de traceurs multi-élémentaires, stables, contenant ⁶²Ni, ⁶⁵Cu, ⁶⁷Zn, ¹⁰⁶Cd et ²⁰⁸Pb, tous ajoutés en même quantités que dans la manipulation précédente (soit 0.1 µg de chaque élément par aliquote de 10 µL). Une CEI avec du ¹⁰⁹Cd radioactif seul a aussi été réalisée pour chacun des quatre sols.

Le premier sol (V1) est le même que précédemment, ce qui permet de comparer les résultats de la CEI stable en mono- et en multi-élémentaire, le ¹⁰⁶Cd étant ici utilisé comme référence. Le comportement du Cd en compagnie des autres éléments est un bon indicateur d'une éventuelle compétition.

Les trois autres sols (V0, L0 et B2) sont eux aussi des sols rivulaires proches du site industriel de Viviez-Decazeville. Le but est d'évaluer la validité de la méthode de traçage stable multi-élémentaire pour des sols diversement affectés par la contamination (Tableau II.1.1).

CEI mono- et multi-élémentaire

Le compartiment de Cd échangeable a été quantifié par traçage mono-élémentaire et multi-élémentaire stables, ainsi que par traçage mono-élémentaire radioactif ($E^{106}\text{CdMono}$, $E^{106}\text{CdMulti}$ et $E^{109}\text{Cd}^*$, respectivement, Tableau II.1.7), en cinétique d'échange.

Tableau II.1.7 : Résultats des cinétiques d'échange isotopique pour le Cd en traçages mono- et multi-élémentaires stables et mono-élémentaire radioactif, en fonction du temps d'interaction entre les traceurs et la solution de sol.

V1	Tps d'Interaction (min)	$E^{106}\text{CdMono}$		$E^{106}\text{CdMulti}$		$E^{109}\text{Cd}^*$	
		(mg.kg-1)	σ	(mg.kg-1)	σ	(mg.kg-1)	σ
V1-1	1	6.5	0.2	7.0	1.3	7.6	0.2
V1-10	10	13.0	0.3	13.1	0.6	11.9	0.6
V1-30	30	15.0	0.5	15.8	0.8	14.4	0.9
V1-60	60	18.4	0.5	17.8	0.1	16.1	1.1
V1-180	180	19.9	0.5	21.4	1.4	19.1	1.4
V1-420	420	23.9	0.7	22.2	0.1	21.5	1.6
V1-1410	1410	25.3	0.7	24.3	1.8	24.9	1.8
V1-10080	10080	27.1	0.7	29.5	0.1	27.9	1.4
Si 100% d'Echangeable		47.4		47.4		47.4	

Ces résultats montrent une excellente corrélation entre les traçages mono-, multi-élémentaires stables et le traçage radioactif (Figure II.1.5). En d'autres termes, l'ajout de ^{106}Cd (stable) seul ou avec d'autres traceurs n'affecte pas significativement la corrélation positive avec les résultats donnés par ajout de ^{109}Cd (radioactif). Ces résultats démontrent que, pour le sol considéré, le Cd a le même comportement au cours d'une CEI avec traçage mono- et multi-élémentaire. L'ajout simultané de plusieurs traceurs dans la solution de sols n'affecte donc pas la mesure du Compartiment Echangeable dans le cas du Cd. Il faut préciser cependant que chaque traceur est rajouté dans les mêmes proportions, et que l'on ne peut prédire si le comportement serait identique dans le cas où un élément serait ajouté en quantité très supérieure aux autres.

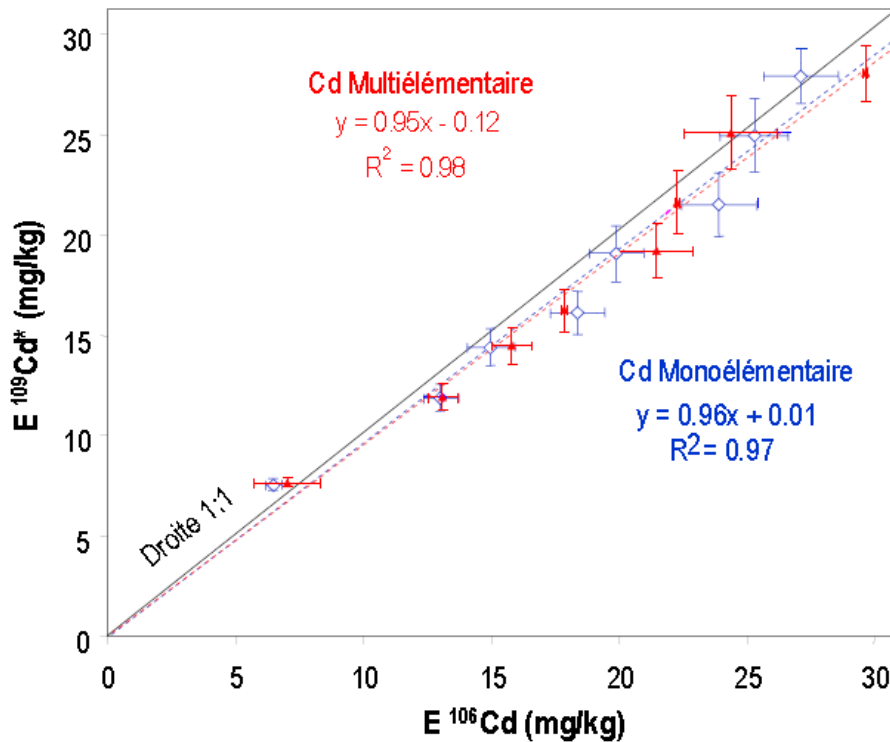


Figure II.1.5 : Quantités de Cd échangées par kg de sol calculées par CEI radioactif ($E^{109}Cd$) versus quantités de Cd échangées par kg de sol calculées par CEI stable ($E^{106}Cd$). L'ajout de ^{106}Cd seul (losanges blancs) ou avec d'autres traceurs (carrés pleins) n'affecte pas significativement la corrélation positive avec les résultats obtenus par ajout de ^{109}Cd .

Extension à plusieurs sols

L'extension du traçage stable multi-élémentaire à des contextes de sols pollués ou non montre à nouveau une excellente corrélation dans le cas du Cd entre traceurs stables et radioactifs (Figure II.1.6). Quel que soit le sol considéré et sa teneur totale en Cd (de 1 à 50 $\mu g/g$ environ), les quantités de Cd échangeable quantifiées avec les deux méthodes à chaque pas de temps sont identiques.

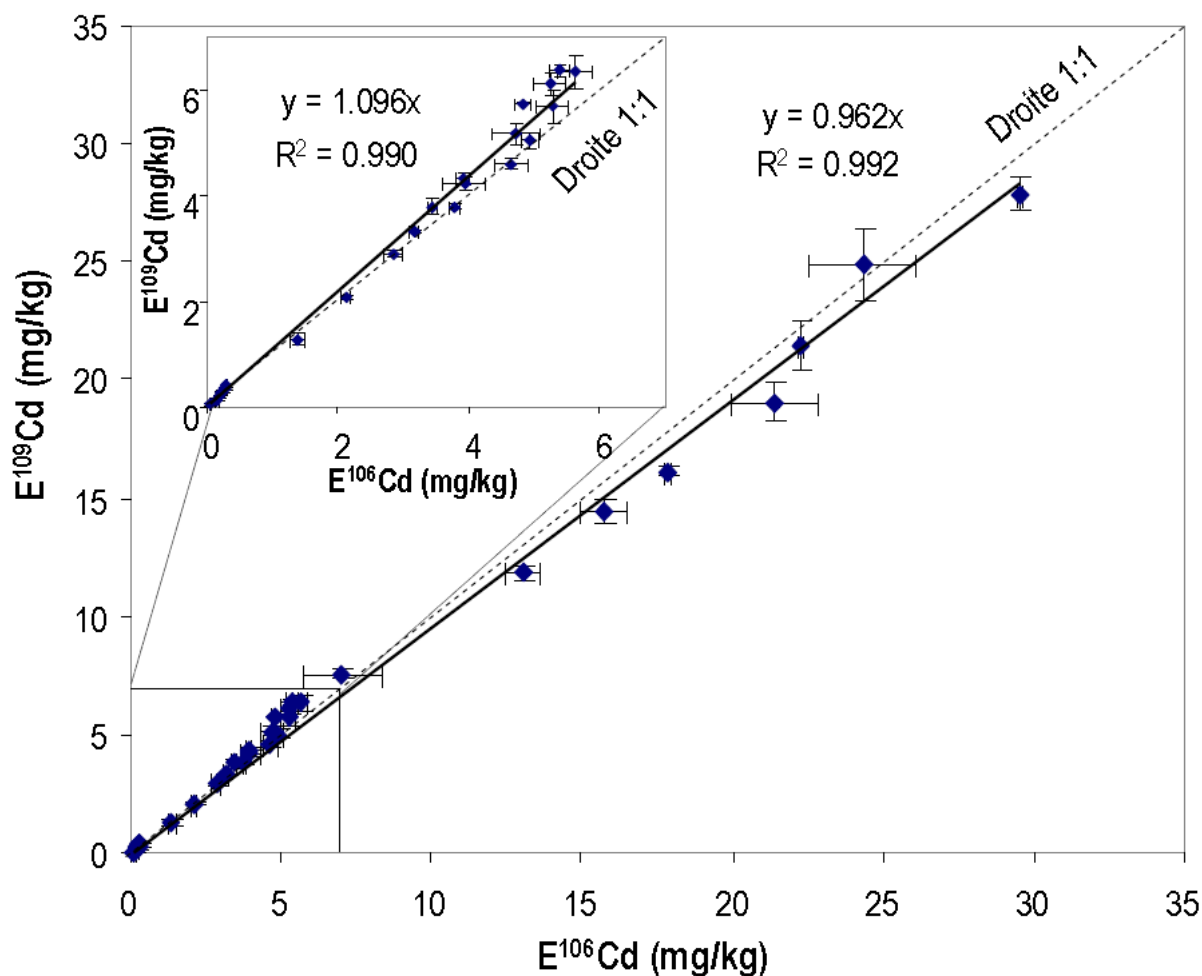


Figure II.1.6 : Quantités de Cd échangées par kg de sol calculées par CEI radioactif ($E^{109}\text{Cd}$) versus quantités de Cd échangées par kg de sol calculées par CEI stable multi-élémentaire ($E^{106}\text{Cd}$) appliquées en cinétique à 4 sols (soit $n = 32$ points). L'excellente corrélation entre $E^{109}\text{Cd}$ et $E^{106}\text{Cd}$ ($R^2 = 0.99$) valide l'extension de la CEI multi-élémentaire pour des sols contaminés ou non par des métaux.

L'utilisation de plusieurs isotopes stables pour tracer et quantifier la mobilité des éléments semble donc valable quel que soit le sol considéré. Ce résultat, validé dans le cas du Cd, nécessiterait aussi de l'être pour les autres éléments utilisés ici (Ni, Cu, Zn et Pb), auquel cas cette technique de traçage multi-élémentaire serait un outil puissant d'étude du comportement des éléments traces dans les sols. La quantification simultanée des compartiments « Ea » de plusieurs éléments d'un même échantillon permettant d'appréhender d'une nouvelle façon leur réactivité, leurs relations et donc de caractériser plus finement l'échantillon.

II.1.5.4/ Application aux autres éléments

Nous avons mesuré de la même façon que pour le Cd les quantités de Ni, Cu, Pb et Zn échangées après différents temps d'interaction, pour les quatre sols considérés (Tableau II.1.8).

Tableau II.1.8 : Quantités de Ni, Cu, Zn, Pb et Cd échangées par kg de sol, dans les sols V0, L0, B2 et V1 en mg/kg mesurées par cinétique d'échange isotopique stable, ainsi que par CEI radioactif dans le cas du Cd.

Tps d'Interaction (min)	E ⁶² Ni (mg.kg-1) σ		E ⁶⁵ Cu (mg.kg-1) σ		E ²⁰⁸ Pb (mg.kg-1) σ		E ⁶⁷ Zn (mg.kg-1) σ		E ¹⁰⁶ Cd (mg.kg-1) σ		E ¹⁰⁹ Cd* (mg.kg-1) σ	
V1 V1 total	44.229		147.3		851		2983		47.4		47.4	
1	0.005	0.001	0.9	0.1	17	3	51	1	7.0	1.3	6.7	0.2
10	0.009	0.001	1.7	0.1	35	3	90	2	13.1	0.6	11.7	0.3
30	0.011	0.001	2.7	0.5	57	3	93	5	15.8	0.8	14.9	0.5
60	0.014	0.001	3.3	0.6	57	3	105	6	17.8	0.1	16.6	0.2
180	0.015	0.001	4.0	0.4	57	3	109	4	21.4	1.4	19.1	0.8
420	0.016	0.001	5.1	0.5	89	3	111	3	22.2	0.1	20.8	1.0
1410	0.019	0.001	7.6	1.4	89	3	118	4	24.3	1.8	23.3	1.5
10080	0.024	0.001	9.3	0.1	153	3	119	9	29.5	0.1	27.0	0.8
V0 V0 total	26.884		46.25		244		876.8		8.8		8.8	
1	0.002	0.001	0.36	0.03	13	1	4.5	0.6	2.1	0.1	2.1	0.1
10	0.004	0.001	0.57	0.03	23	4	5.0	0.4	3.2	0.1	3.3	0.1
30	0.005	0.001	0.73	0.02	31	7	5.2	0.1	3.8	0.1	3.8	0.1
60	0.005	0.001	0.74	0.08	35	7	4.7	0.5	3.9	0.3	4.2	0.1
180	0.007	0.001	0.98	0.07	38	7	5.1	0.1	4.6	0.3	4.6	0.1
420	0.008	0.001	1.27	0.11	66	7	5.1	0.5	4.9	0.1	5.0	0.2
1410	0.009	0.001	1.37	0.05	66	7	5.1	0.1	5.3	0.2	5.7	0.3
10090	0.010	0.001	1.71	0.07	66	7	5.2	0.1	5.4	0.2	6.4	0.1
L0 L0 total	18.372		19.14		35.4		81.76		0.83		0.83	
1	0.002	0.001	0.12	0.01	0.24	0.02	0.41	0.05	0.06	0.01	0.05	0.01
10	0.005	0.001	0.18	0.02	0.48	0.01	0.70	0.02	0.15	0.03	0.14	0.02
30	0.007	0.000	0.22	0.01	0.69	0.05	0.80	0.06	0.17	0.01	0.19	0.02
60	0.009	0.001	0.27	0.01	1.05	0.23	0.87	0.06	0.21	0.01	0.28	0.03
180	0.012	0.001	0.36	0.01	1.34	0.04	0.91	0.02	0.25	0.01	0.29	0.03
420	0.013	0.001	0.43	0.04			0.97	0.01	0.27	0.02	0.36	0.03
1410	0.016	0.001	0.56	0.03	2.67	0.42	0.98	0.01	0.30	0.01	0.41	0.02
8945	0.017	0.002	0.65	0.03	2.77	0.19	1.01	0.01	0.30	0.01	0.36	0.02
B2 B2 total	25.967		41.79		108.8		639.0		10.7		10.7	
1	0.004	0.001	0.33	0.02	1.0	0.1	2.3	0.1	1.4	0.1	1.3	0.1
10	0.009	0.001	0.57	0.03	2.3	0.3	3.5	0.3	2.8	0.1	2.9	0.1
30	0.011	0.001	0.73	0.04	3.8	1.0	3.9	0.1	3.4	0.1	3.8	0.1
60	0.013	0.001	0.99	0.04	4.6	0.6	3.9	0.1	3.9	0.1	4.3	0.1
180	0.017	0.002	1.51	0.14	6.7	1.2	4.1	0.4	4.7	0.4	5.2	0.2
420	0.061	0.008	1.61	0.15			4.9	0.6	4.8	0.1	5.7	0.1
1410	0.067	0.003	3.00	0.01	11.2	1.4	4.9	0.6	5.6	0.3	6.3	0.3
8945	0.056	0.006	2.56	0.40	14.9	2.5	4.2	0.7	5.2	0.3	6.1	0.2

Pour chaque sol, et quel que soit l'élément, le compartiment d'élément échangeable quantifié augmente au cours du temps de la même façon que pour le Cd : très rapidement au début de l'expérience, avant stabilisation entre 24h et 1 semaine. Néanmoins, des différences suivant les éléments et les sols peuvent être mises en évidence (Figure II.1.7).

Quel que soit le sol considéré et par conséquent la teneur en métaux dans le sol, c'est le Pb qui a le plus gros compartiment échangeable après une semaine d'interaction (jusqu'à 153 mg/kg pour le sol « V1 »), juste devant le Zn et le Cd (119 et 29.5 mg/kg, respectivement, toujours pour le sol « V1 »). Les compartiments échangeables de Cu et de Ni sont, eux, nettement plus faibles (< 10mg/kg et < 60 µg/kg, respectivement). Ces résultats sont directement liés avec les quantités totales de métaux dans les sols, puisque les sols L0, V0 et B2 ne sont pas contaminés en Ni et Cu, et

le sol V1 l'est très légèrement. Par ailleurs, tous les sols à l'exception de « L0 » peuvent être considérés comme contaminés en Zn, Pb et Cd au regard du « Réseau de Mesure de la Qualité des Sols », (RMQS, Tableau II.1.1). Nous mettons donc en évidence, par CEI multi-élémentaire, l'importance relative des compartiments d'éléments échangeables totaux dans les sols contaminés : $ENi < ECu < ECd \leq EZn < EPb$. Ces informations peuvent revêtir un intérêt capital dans le cadre de l'étude de la réactivité d'un sol, puisqu'elles décrivent en une seule manipulation la quantité d'éléments potentiellement libérée par ce sol.

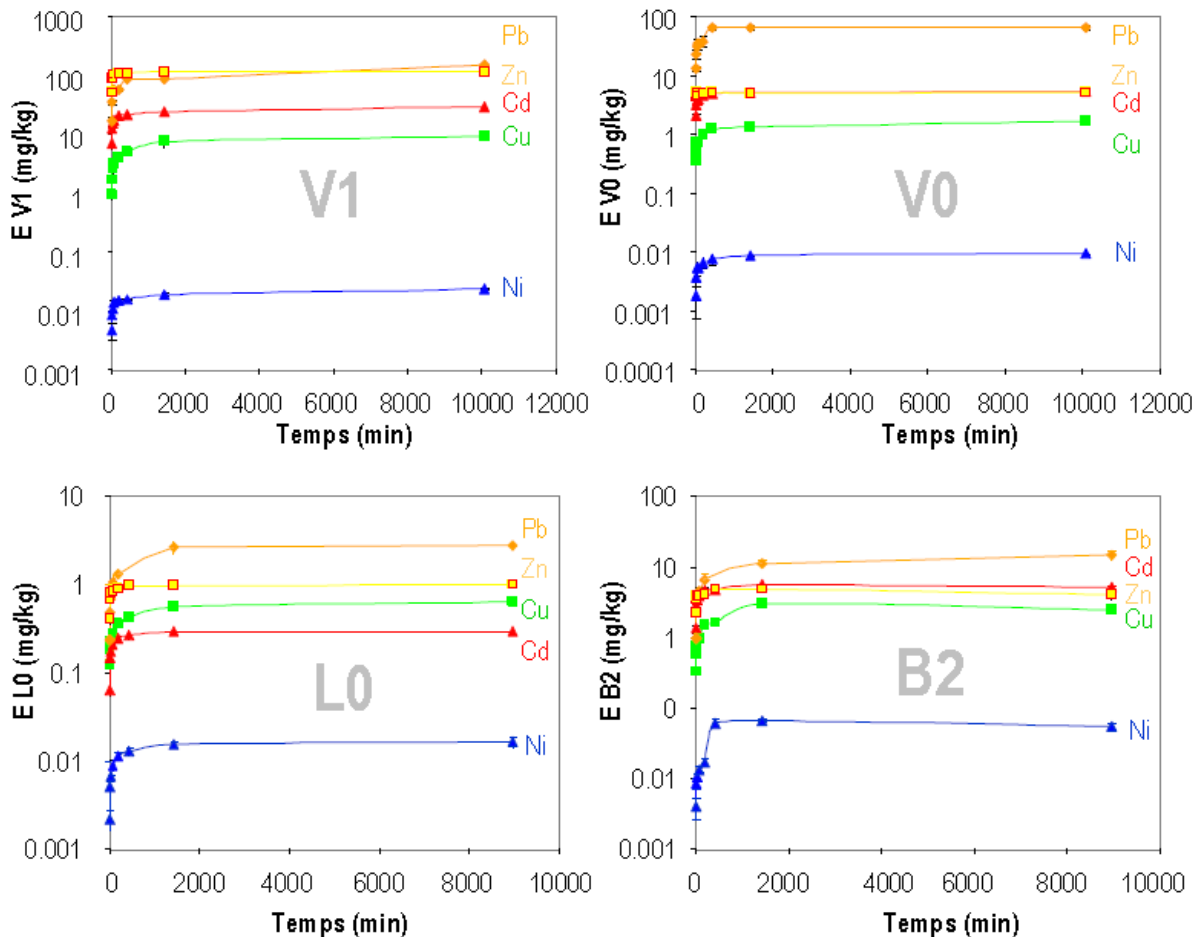


Figure II.1.7 : Evolution des concentrations en éléments (Pb, Zn, Cd, Cu et Ni) isotopiquement échangeables en fonction du temps d'interaction entre les traceurs et la solution de sol. Cas des sols V1, V0, L0 et B2.

Si l'on s'intéresse à présent à la proportion échangeable de chaque élément, c'est-à-dire la quantité d'échangeable rapportée à la quantité totale, la répartition des éléments est différente (Figure II.1.8). En effet, quel que soit le sol étudié et son degré de contamination, la proportion de Cd échangeable est maintenant bien supérieure à celle des autres éléments. Environ 60% du Cd des sols V1 et V0 est isotopiquement échangeable après une semaine d'interaction, 50% du Cd pour le sol B2 et 36% pour le sol L0. Vient ensuite le Pb, entre 15 et 30% pour les sols contaminés, moins de 10% pour le sol L0, puis le Cu, entre 4 et 6% quel que soit le degré de contamination du sol. Au maximum 4% du Zn total sous forme échangeable dans le sol « V1 », le plus fortement contaminé (≈ 3000 mg/kg). La proportion de Ni isotopiquement échangeable est minime, quelle que soit sa teneur totale dans le sol.

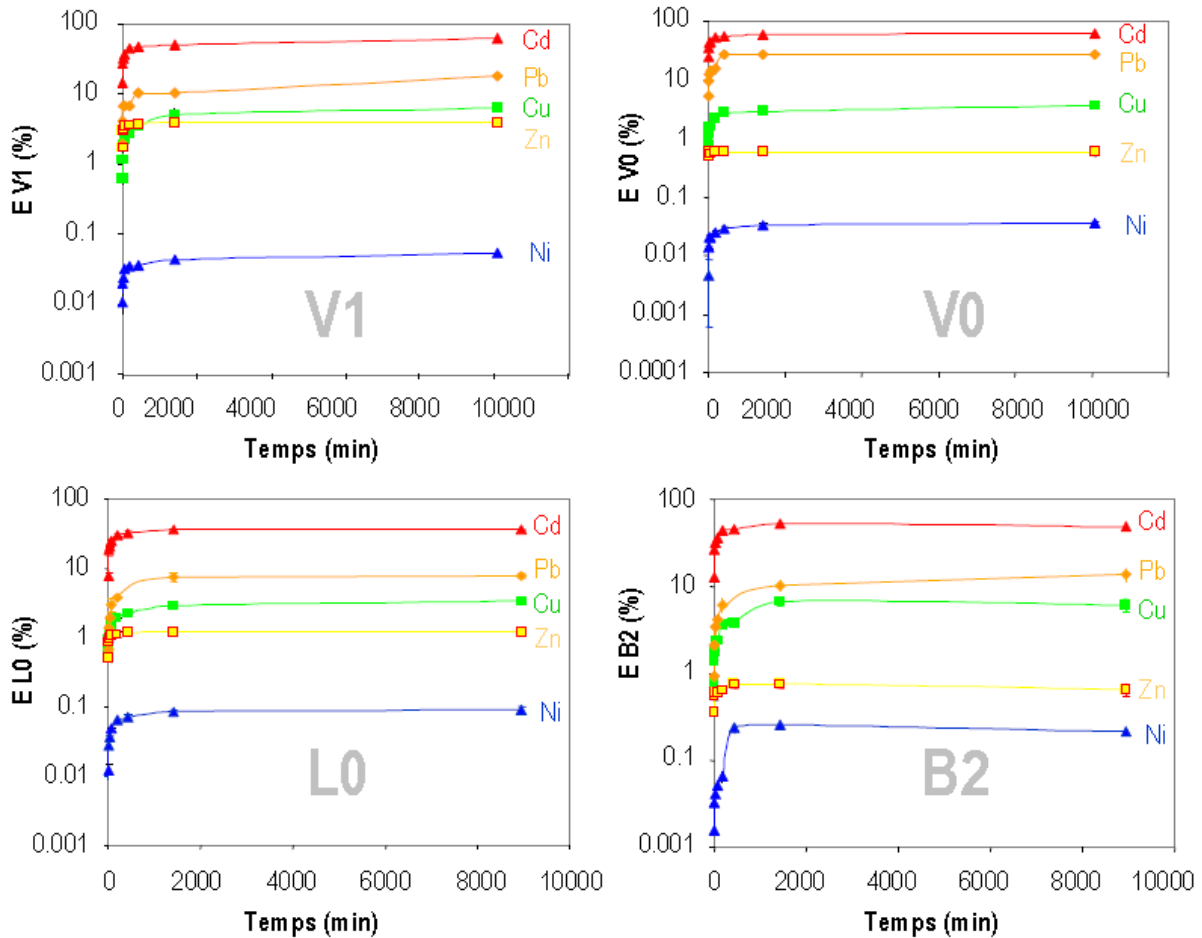


Figure II.1.8 : Evolution de la proportion d'éléments (Ni, Cu, Zn, Pb et Cd) isotopiquement échangeable en fonction du temps d'interaction entre les traceurs et les sols V1, V0, L0 et B2.

Ces résultats permettent d'appréhender les propriétés des éléments dans les sols. Bien que la contamination en Zn soit la plus forte, cet élément est finalement très peu mobile au regard de son réservoir total. Le Cd a lui un réservoir plus petit que le Zn, mais une part importante peut participer aux échanges. Il est donc potentiellement plus mobile que le Zn. La CEI Multi-élémentaire nous donne donc accès à la mobilité relative des éléments les uns par rapport aux autres. De même, la comparaison des vitesses d'échange de deux éléments, c'est-à-dire la rapidité avec laquelle ils atteignent le plateau correspondant à une homogénéisation isotopique complète du compartiment échangeable peut être ensuite reliée à leur répartition sur les phases porteuses et aussi permettre de mieux décrire ou expliquer leur comportement. Les mobilités relatives de Cd et de Zn seront discutées plus en détail dans le chapitre II.2 de ce manuscrit, où nous apporterons d'autres informations par l'étude de la minéralogie et la réalisation d'extractions chimiques séquentielles.

II.1.6/ Conclusion

Peu d'études se sont attachées pour l'instant à comparer les traceurs stables et radioactifs pour quantifier le compartiment échangeable des éléments traces dans les sols et, à notre connaissance, aucune étude ne porte sur le traçage simultané de plusieurs éléments de ce compartiment. Nous démontrons ici la validité de la dilution isotopique de stables en multi-élémentaire dans le cas du Cd : en effet, que les cinétiques d'échanges isotopiques de Cd stable soient réalisées en excès de traceurs ou pas, en mono- ou en multi-élémentaire, sur des sols plus ou moins affectés par l'activité anthropique, les résultats sont identiques à ceux d'une CEI avec du Cd radioactif, technique la plus fréquemment utilisée. Outre l'avantage d'être multi-élémentaire, la mesure des rapports d'isotopes stables évite les contraintes liées à la radioactivité. Les principales limites de cette méthode sont, comme nous l'avons vu : i) l'impact du pH de la solution de traceurs sur la quantification du compartiment échangeable à court terme, et donc la nécessité de tamponner celui-ci et ii) la quasi impossibilité de mesurer simultanément par ICP-MS les rapports isotopiques d'éléments dont les teneurs sont trop différentes (exemple du Zn et du Cd, dilution de la solution pour le dosage de Zn).

Malgré ces deux limites, la dilution isotopique de stables multi-élémentaire est une technique puissante pour explorer le comportement des éléments dans les sols et les processus qui les régissent. En effet, son champ d'application est vaste. Elle permet non seulement de caractériser la taille du compartiment échangeable de plusieurs éléments d'un même sol, mais aussi de donner des informations sur les relations existant entre ces éléments et leurs différentes mobilités. Dans le cadre de l'étude d'une contamination polymétallique, il est possible de suivre l'évolution de la taille des compartiments échangeables de plusieurs éléments en fonction de l'augmentation de la contamination. Cela peut donc permettre de caractériser plus finement le type même de la pollution, comme nous le verrons dans le chapitre II.2.

Les techniques de dilutions isotopiques stables ou radioactives permettent de quantifier le compartiment échangeable des éléments de façon « globale » uniquement, c'est-à-dire sans rendre compte de la diversité des phases contenues dans un sol. En effet, la quantité d'éléments échangeables calculée par traçage isotopique stable ou radioactif doit être considérée comme une réponse « totale » du sol, incluant l'ensemble de ces phases organiques et inorganiques. Pour caractériser la réactivité de ces phases, il est possible de réaliser une dilution isotopique multi-élémentaire sur différentes phases du sol, telles que les oxy-hydroxydes de Fe, de Mn, les argiles, les carbonates ou les substances humiques (Sivry et al., 2006), Partie II.3 de ce manuscrit).

Par ailleurs, il faut rester conscient que les techniques de dilution isotopiques (stables ou radioactives) appliquées aux sols permettent de quantifier le compartiment échangeable « Ea » des éléments, et non le transfert direct de ces éléments vers la plante. Leur bioaccumulation, et donc leur entrée dans la chaîne alimentaire, est toujours à l'étude et les résultats varient d'une étude à l'autre (Nolan et al., 2005b ; Oliver et al., 2006). Il existe en effet une vraie différence entre le

compartiment « Ea », quantité totale d'élément échangeable dans le sol et le compartiment « L », quantité réellement assimilée par la plante. Ce dernier compartiment est en effet directement dépendant de la forme sous laquelle se trouve l'élément dans la solution de sol, c'est-à-dire sa spéciation. Il est communément admis que les éléments sous forme libre sont préférentiellement assimilés par les plantes, mais des études démontrent que des éléments complexés peuvent aussi participer à ce compartiment « L ». De même, l'impact de l'activité biologique du sol sur les formes chimiques des éléments est un aspect qui est bien souvent négligé. Un développement des techniques isotopiques peut être envisagé pour tracer expérimentalement le devenir des éléments lors des réactions biochimiques.

Chapitre II.2
CEI multi-élémentaire et techniques
« classiques » : des informations
nouvelles

Spéciation et mobilité de Cd et Zn dans un sol contaminé, par les techniques de micro-caractérisation physiques, extractions chimiques et cinétiques d'échanges isotopiques

(Sappin-Didier, Sivry et al., en préparation)

L'analyse minéralogique (DRX, MEB et Microsonde) du sol contaminé « V1 » a révélée que, outre des phases naturelles communes telles que quartz, micas, argiles (illite, chlorite et kaolinite), feldspaths et hématite, ce sol contenait de nombreuses phases minéralogiques d'origines « anthropogéniques », pouvant être reliées à l'activité métallurgique voisine. Ainsi, du charbon de type coke, de la silice amorphe, des oxydes de fer (wustite, magnetite, franklinite) ou multimétalliques ont été détectés, souvent sous forme de sphères vacuolaires typiques des combustions (Juillot et al., 2003). Des quantités importantes d'ETM ont été détectées dans ces phases porteuses. Notre objectif était alors d'établir un lien entre la répartition du Cd et du Zn dans ces phases, leur répartition dans les compartiments géochimiques « classiques » (Echangeable, Réductible, Oxydable et Résiduel) et leur mobilité caractérisée par CEI multi-élémentaire.

Selon une procédure modifiée d'après Tessier et al. (1979), les extractions séquentielles montrent que les répartitions du Cd et du Zn entre les différents compartiments géochimiques sont très différentes (Figure 6b) ; En effet, tandis que 40% du Cd est facilement mobilisé dès la première étape (échangeable), seulement 10% du Zn y est libéré. Celui-ci est majoritairement localisé dans la fraction réductible (>64% pour le Zn, contre 46% pour le Cd).

En revanche, jusqu'à 60% du Cd et environ 4% du Zn sont échangés isotopiquement après une semaine d'interaction. Le compartiment total de Cd Echangeable quantifié par CEI est dans ce cas encore supérieur à celui du Zn. Cependant, la CEI multi-élémentaire apporte deux informations supplémentaires aux extractions séquentielles : i) alors que EZn atteint à peine 4% du total, soit moins que le maximum de 10% donné par les extractions séquentielles, ECd dépasse largement les 40% extraits chimiquement. Cela signifie que la technique isotopique permet de comptabiliser davantage de Cd Echangeable que les Extractions Chimiques Séquentielles, c'est-à-dire du Cd faussement classé comme « Réductible » ou « Oxydable ». ii) L'allure des courbes de ECd et EZn traduit aussi la rapidité des échanges dans le cas du Zn, comparativement au cas du Cd. En effet, EZn atteint 90% de sa valeur maximale en 1h, alors que dans le même temps ECd n'est qu'à 70% du plateau. Cette différence de réactivité a été reliée aux différentes phases porteuses du Cd et du Zn, elles-mêmes issues des différentes étapes du procédé industriel de raffinerie du Zn. Ces résultats permettent donc de caractériser la contamination et, le cas échéant, sa source (Sappin-Didier, Sivry et al., soumis « The Science of the Total Environment »).

Speciation and mobility of Cd and Zn in contaminated soil by physical micro-characterization techniques, chemical extraction methods and isotopic exchange kinetics.

Valérie Sappin-Didier¹, Yann Sivry², Marguerite Munoz², Laurence Denaix¹, Jean Riotte², Bernard Dupré²

(1) INRA UMR 1220 TCEM, Avenue E. Bourloux, BP 81, 33883 Villenave d'Ornon (France) – didier@bordeaux.inra.fr

(2) Laboratoire des Mécanismes des Transferts en Géologie (LMTG) –Toulouse University –14, Avenue E. Belin - 31400 Toulouse (France)

Keywords: soil, cadmium, zinc, mobility, isotopic exchange, mineral phases, speciation.

Abstract

In soils impacted by metallurgical activity, the mobility of metals is mainly linked to their bounding strength with soil phases and to the physical and chemical conditions of the environment. Faced with such a complex system associating mineral, organic, natural and anthropogenic phases, we chose to test a combined approach to characterize the mobility of Cd and Zn in relation to the mineral location of these metals in a soil. We used physical micro-characterization techniques combined with a chemical sequential extraction method and isotopic exchange kinetics. The study was conducted in a soil located 1 km downstream from a Zn processing plant contaminated by atmospheric emissions and by contaminated river water during flood events.

Results showed large amounts of metals in mineral phases resulting from the industrial activity. The main mineral phases detected due to metallurgic activity were coal, coke, Fe and multimetallic oxides, pure metal alloys, sulphides and glass. Cd and Zn concentrations were highest in the finest granulometric fractions. Cd and Zn contents were distributed between the coarsest and finest fractions. Speciation and the mobility of Cd and Zn in this soil were very different. Zinc was mainly present in the reducible pool (64% of the total Zn). This pool comprised reducible FeIII oxides and oxy-hydroxide including hematite, goethite, magnetite and multimetallic oxide phases including franklinite. Only 10% of Zn was located in the exchangeable pool, whereas 40% of the Cd was present in the exchangeable pool and 46% in the reducible pool.

The isotopically exchangeable kinetic method showed that 60% of Cd but only 4% of Zn were exchangeable in the first week. Zn exchangeability was quicker than that of Cd. After one week, the amount of exchangeable Cd had not reached a plateau, whereas Zn reached a plateau before the end of the first day of the kinetics. Thus, the increasing Cd/Zn ratio observed downstream from the metallurgical site probably originated from the Zn and Cd bearing-forms respectively. Since both Cd and Zn were first introduced in the watershed in a single phase, Zn ore, the difference between the fates of Cd and Zn was likely due to treatment of the Zn ore during the metallurgic process.

Introduction

Industrialization, and in particular non-ferrous metallurgical activities, has resulted in the release of trace elements into the biosphere. These anthropogenic activities have led to the accumulation of trace metals in soils. The risks of the presence of trace elements in the soil for living organisms is mainly determined by speciation or by the distribution of metals between different metal-bearing phases rather than by the total concentration of the elements (Manceau et al., 1996). Thus, total concentrations of metal in soils provide limited information and do not reveal the strength of the metal bounding to soil phases. To avoid or reduce the transfer of metals to different parts of the environment (groundwater, plant, food chain), we need to precisely understand speciation and the mechanisms that control their transfer from the soil to soil solution. Trace metals can be retained by soil components in the course of different processes such as electrostatic adsorption, formation of inner- or outer-sphere sorption complexes, and precipitation of new mineral phases. Thus, the quantity of metal sorbed by a soil is a complex function of surface properties and of a variety of environmental parameters closely connected to the chemical processes such as pH and redox potential (Anderson and Christensen, 1988; Davranche and Bollinger, 2000; Vijver et al., 2003). It is thus difficult to precisely describe the soil-solution equilibrium of metal in a complex system like soil. The contamination may be extremely heterogeneous and the soil may contain large quantities of anthropogenic materials. Hence, assessment is more complex in soils contaminated by non-ferrous metallurgical activities with inputs of different types of particles such as ore, slag and ash. Few studies have been conducted on the reactivity of these phases and on the transfer of metals from these phases to the soil solution. For example, slag produced by base-metal smelting contains high concentrations of potentially toxic metals. It is generally considered to be chemically inert because the metals are associated with glass, silicate and oxide minerals that display limited solubility in water (Wilson, 1994). Such particles are distributed in topsoils with high concentrations of trace elements (Chopin and Alloway, 2007). However, recent studies have shown that smelter slag is not as inert as originally believed (Maskall et al., 1996; Gee, 1997; Maskall and Thorton, 1998; Kucha et al., 1996; Manz and Castro, 1997; Parsons et al., 2001; Lottermoser, 2002). These studies demonstrated that metals are released from slag waste by natural weathering processes and may thus represent an important source of metals in waters and soils in historical smelting sites.

Several approaches can be used to study the speciation and fate of metals in the soil. The approaches can be classified in two categories: physical techniques and chemical selective extraction methods (Manceau et al., 2000).

Physical methods are suitable to identify mineral phases present in the soil and even to directly determine the interaction of metals with isolated soil components (X-ray based physical techniques

such as X-ray diffraction, fluorescence, and absorption spectroscopy, EXAFS techniques) (Manceau et al., 2000). But these techniques have a low sensitivity and a high detection limit.

Metal speciation in soils is often investigated using single or sequential extraction procedures. These methods are used under the assumption that it is possible to fractionate the different pools of trace elements using single or multiple extraction steps with chemical reagents of different strengths, reaction times, temperatures, and pH conditions (Tessier and Campbell, 1991; Young et al., 2000; Wang et al., 2004). While these experiments do provide information on the fixation capacity of soil samples, they do not identify the crystal chemical status of the metal contaminant and it is consequently of primary interest to determine which soil fractions release metals into the soil solution. This is a pragmatic approach for discerning trace element speciation in contaminated soils (Tessier and Campbell, 1991). These methods have been called into question because the operationally-defined species do not necessarily reflect the exact nature of metal-containing entities. Another way of identifying metal mobility is the isotope dilution method which has been used for many years to measure the reactivity of different elements in soils. It enables measurement of the labile metal pool, i.e. the amount of metal in soil in rapid equilibrium (<7 days) with the soil solution. Changes in the balance of the soil solution can be described by isotopic exchange kinetics which provides a satisfactory estimation of available Cd (Smolders et al., 1999; Gérard et al., 2000), Zn (Sinaj et al., 1999), Ni (Echevarria, 1996).

To isolate more homogeneous phases, a granulometric or density fractionation step is possible before chemical or physical analyses (Ducaroir and Lamy, 1995). In this case, the aim is to identify the nature of the soil constituents involved and to characterize their reactivity to trace metals.

Studies in which physical and chemical approaches have been combined are generally limited to the speciation of Zn (Ahnstrom and Parker, 2001; Sarret et al., 2004; Leguédois et al., 2004; Terzano et al., 2007). Few studies have focused on the speciation of Cd. However, in soils contaminated by smelter activity, both Cd and Zn are usually present. Given their electronic configuration, they are often assumed to display similar geochemical behaviour.

The aim of the present study was thus to analyze the fate of Cd and Zn in soil contaminated by non-ferrous metallurgical activities: (1) to identify mineral-bearing phases of Zn and Cd in the contaminated soil; (2) to determine whether there is a link between mineral-bearing phases and mobility of Cd and Zn; and (3) to determine whether Cd and Zn have the same speciation and display the same behaviour in contaminated soil. For this purpose, we used an original approach combining physical and chemical methods. The location of Cd and Zn in the soil phases was identified using micro-characterization techniques (XRD, MEB-EDS, Electronic microprobe and Laser-ICP-MS) after granulometric fractionation and by a sequential extraction method. The

mobility of the metals was analyzed using isotope exchange kinetics. All the data were combined to understand the fate of Zn and Cd in soils after contamination by non-ferrous metallurgical activities.

Materials and methods

Field settings

The Riou Mort and Riou Viou rivers drain the Decazeville basin (Aveyron, SW France) and are affected by heavy metal pollution when running through a former (1842 – 1987) industrial Zn-ore smelting plant (Fig. 1). During the 145 years Zn-ore smelting continued, industrial processes were continuously improved allowing increasing amounts of Zn-ores to be processed and increased extraction yields. Until 1922, zinc was first produced from ZnCO₃ by thermic reduction with coal. Subsequently, ZnS was oxidised and solubilised with sulphuric acid before Zn was extracted by electrolysis. The resulting residues were then re-processed by coal-fired thermic processing, which was replaced by a second electrolysis-based process in the late 1970s. After accidental seepage in 1986, Zn production stopped. From 1987 to 1990, remediation work was undertaken. Part of the waste was deposited in storage basins with underlying and overlying mud (Audry et al., 2004). Soils surrounding the river were contaminated by contaminated water from the Riou Mort during flood periods and through atmospheric deposits from industrial emissions.

Soil location and sampling

One fluvisol (noted V1) was sampled at a floodable site near the Riou-Mort, downstream from the Viviez industrial complex (Fig. 1). Given its location, it may have been polluted by atmospheric deposition, sediment deposition, or by polluted water from the Riou Mort during floods. The topsoil was sampled on a 1m² plot cleared of vegetation. The first 20 centimetres were homogenised and quartered. This soil sample was air-dried and sieved at 2 mm before analysis. Air-dried samples were stored in plastic bags until use.

Granulometric fractionation

The constituents of the solid phase were sieved in water and then centrifuged to separate them into four granulometric fractions (Ducaroir and Lamy, 1995): coarse sand (2000-200 µm), fine sand (200-50 µm), coarse slime (50-20 µm) and fine slime + clay (< 20 µm) defined as “fine fraction”.

Soil suspensions (250 mL of ultra pure water + 100 g of dried 2 mm-sieved soil) were first dispersed mechanically with an end-over-end shaker for 16 h before sieving. The first three fractions were then separated with 200 µm, 50 µm and 20 µm sieves using ultra pure water. The last fraction (< 20 µm) was obtained by centrifugation at 7500 rpm for 12 minutes. The four fractions were dried at 80°C for 24 hours.

Physical analyses

Physical methods were used only on mineral phases present in the soil. The organic matter was first separated. X-ray diffractometry (XRD) was performed on bulk powders and oriented preparations with an INEL CPS 120 diffractometer using Co K α radiation. The oriented preparations were analysed in the air-dried (AD) and ethylene glycol-saturated (EG) states.

Mineral phases were identified using optical metallographic microscopy and then Scanning Electronic Microscopy (JEOL6360LV) coupled with Energy Dispersive Spectrometry (PGT Sahara) on soil grains mounted in polished sections. Chemical analyses were carried out with a CAMECA SX 50 (Samx automation) Electron Probe Micro Analyzer equipped with three spectrometers (LiF, PET and TAP crystals) at the “Service Microsonde Electronique” of Toulouse University (France). Analytical conditions for oxide minerals were 15 kV for the accelerating voltage, 10 or 20 nA for the beam current depending on minerals, to avoid damage under the beam, 10 s counting time on peak and 5 s for background. Peaks and background (Bg) positions were carefully selected to minimize interference especially on the Cd peak. For Cd analysis in coke grains, the detection limit was improved by increasing the counting times (60 s peak, 10 s Bg). For sulphide minerals and pure metals, higher voltage (25kV) and a higher current (20 nA) were used. Standards were pure metals for As and Sb, synthetic or natural minerals for Mg (periclase), Ca and Si (wollastonite), Mn and Ti (pyrophanite), Al (corundum), Fe (hematite), Ba (barytine), Na (albite), K (sanidine), Cr (chromite), Sn (cassiterite), P (graftonite), Ni (nickel oxide), Sr (Sr-Ti oxide), Pb (synthetic glass), Zn (sphalerite), Cu and S (chalcopyrite), Cd (greenockite). Depending on the mineral matrix, detection limits ranged from 0.41 wt% for Pb to 0.07wt% for Al in standard conditions. The Cd detection limit ranged between 0.18wt% for Fe oxide minerals and 0.10wt% for coke. In optimized conditions they were lowered to 0.05wt % and 0.03wt %, respectively.

In order to reach lower detection limits for Cd, laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) analyses were performed, at Toulouse University (France). LA-ICP-MS studies were conducted with a commercial femtosecond Ti:Sa laser system (Amplitude Technologies Pulsar 10) based on the Chirped-pulse amplification (CPA) technique. In this set-up, pulses are amplified to 12 mJ by a regenerative and a multipass amplifier. This system provides laser pulses at 800 nm with variable pulse energy and a pulse duration as short as 50 fs. The linearly polarized laser beam is injected in a BX51 microscope (Olympus). The beam is reflected by a 45° dielectric mirror and focused down to the sample placed in an ablation cell mounted on a XY stage, using a 10 cm focal length silica lens. These conditions imply a beam diameter of 100-120 μ m.

Optimization and external calibration was performed with the NIST 612 glass standard and recovery was checked on a second glass standard, NIST 610. Both glass standards are good proxies for slag analysis, and they are also used for coal and coke analyses in absence of other suitable standards. This is a limiting parameter for the accuracy of measurements on such samples. Each analysis was normalised to the Al values determined by the electron microprobe. This enabled in-situ analysis of selected grains in polished sections. Due to the beam size, only the biggest coal and coke grains were suitable for laser ablation. One spot per grain was analyzed, but several grains of similar type were analysed when available. The theoretical minimum detection limit at the 99%

confidence level was determined by Poisson counting statistics, $2.3 \cdot \sqrt{2B}$ where B is the total count in the background interval. The total count ranged between 0.5 and 3.3 mg.kg⁻¹ for Cd depending on the analysis. One percent uncertainty was assumed on the elemental concentrations of the reference material and 3% uncertainty on the values of the internal standard was propagated throughout the calculations. The calculated relative precision for the laser analyses ranged from 14 to 32 % for Cd.

Chemical extractions

The metal distribution was quantitatively estimated by sequential extraction. The procedure used in this study, summarized in Table 1, was initially proposed by Tessier and Campbell (1991).

All reagents used were of analytical grade. The six extraction steps allowed the following geochemical pools to be distinguished: water-soluble (STEP 1), exchangeable (STEP 2), acido-soluble (STEP 3), reducible (STEP 4a, 4b and 4c), oxidable (STEP 5 a and b) and residual (STEP 6). The two first pools removed all the elements present in soluble form (i.e. salts, STEP 1) and, the exchangeable cations, i.e. elements sorbed on minerals such as clays and organic matter (outer sphere complexes or weak bonds such as Van Der Waals bonding (Yong et al., 1993, STEP 2). In STEP 3, the elements linked to particle surfaces by pH-dependent bonding were mobilized (Benitez and Dubois, 1999; Cornu and Clozel, 2000; Gleyzes et al., 2002). The ‘reducible’ pool (4a, 4b and 4c, STEP 4) dissolved Fe–Mn oxy-hydroxides. In step 4a the use of a hydroxylamine-hydrochloric acid mixture selectively dissolved Mn oxides in 30 min while minimising iron extraction (<5%) (Chao, 1972; Pickering, 1986). The oxidable pool was then extracted by the sequence H₂O₂ (STEP 5a) and HNO₃ (STEP 5b). Organic matter was oxidized in STEP 5a. Partial oxidation/dissolution of sulphide ore pieces may also occur at this step (Marin et al., 1997; Filgueiras et al., 2002): HNO₃ was used to ensure the total solubilization of sulphide inorganic forms (5b). The remaining soil constituents, i.e. silicate of natural origin (to which some phases of metallurgic origin might be added in this soil) were entirely digested in the sixth and last step (STEP 6).

We chose to artificially distribute a standard error of 5% on each geochemical pool in the results.

Chemical Analyses

Bulk soil and the different granulometric fractions were analysed: pH, organic C content, total N and Cationic Exchange Capacity (CEC) (Table 2 and Table 3). The bulk soil and the granulometric fractions were digested successively using suprapure H₂O₂, bi-distilled HNO₃ and suprapure HF. Concentrations of trace elements were determined using a Perkin-Elmer SCIEX quadrupolar ICP-MS Elan 6000 at the Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie (LMTG), with a detection limit of between 0.5 and 5 µg.L⁻¹ depending on the element and an external precision of ± 5%. An internal standard containing In and Re was used to correct instrumental drift and a multi-elementary external standard was used for quantification. The recovery of metal concentrations obtained with the SRM 2711 contaminated soil standard (NIST) to

certified values was better than 95%. However, an external error due to experimental uncertainty of 5% was taken into account for sequential extraction results, in addition to the analytical error.

Isotopic Exchange Kinetics

Cadmium and Zinc Spiking Solutions. Enriched ^{106}Cd and ^{67}Zn (94.6% and 79.013% atom abundances for Cd and Zn, respectively) were obtained from Spectrascan® concentrated stock solutions ($\approx 10 \text{ mg.L}^{-1}$, HNO_3 2.5% Sub-distilled ultra high purity). Stock solutions were first calibrated by isotopic dilution with International Standards (Inorganic Venture®) to determine their exact concentrations. From these solutions, two working solutions were prepared by concentrating the stock solutions (evaporation $\leq 60^\circ\text{C}$; spot dissolution in HNO_3 0.46N), to obtain 10 g.L^{-1} of Cd for the first solution and 100 g.L^{-1} of Zn for the second.

Protocol. Soil suspensions (1 g of soil + 10 ml ultrapure water) were shaken for 16 h at $20\text{--}23^\circ\text{C}$ on a roller (40 cycles per minutes) to obtain stationary Cd and Zn concentration in solution. At $t = 0$, $10 \mu\text{l}$ of spike solution was injected in the prepared flasks of soil suspension, so that the amount of ^{106}Cd and ^{67}Zn added to each sample corresponded to 0.2% and 0.07% of total Cd and Zn, respectively. The kinetic aspect was addressed by measuring the evolution of exchange at eight time steps: from 1 min to 1 or 2 weeks (for Cd and Zn, respectively, Table 6). For each time step, 2 ml of the spiked soil suspension was collected and filtered through $0.2 \mu\text{m}$ syringe filters (Minisart® Sartorius). Each sampling point was triplicated (three samples filtrated in parallel) to check the reproducibility of the method. Three filtration blanks were performed to check the contribution of the filter. All the filtered solutions were weight-diluted in ultra pure HNO_3 2% and stored at 6°C until analysis.

E-value determination. The isotopic exchangeable Cd and Zn (ECd and EZn values) calculated here correspond to the “Ea” value defined by Hamon et al. (2002), i.e. the total isotopically exchangeable pool. This pool (Ea) is the sum of isotopically exchangeable elements in both solid (Ee) and solution phases (Cs). ECd and EZn values were determined in each filtrate by isotopic ratio analysis using a suitable isotopic dilution formula (Eq. 1, adapted from Rodriguez-Gonzalez et al, 2005):

$$E = Q_S * \frac{M_{\text{STD}}}{M_S} * \frac{A_S}{A_{\text{STD}}} * \frac{\left(\frac{\text{IT}}{\text{IN}}\right)_S - \left(\frac{\text{IT}}{\text{IN}}\right)_F}{\left(\frac{\text{IT}}{\text{IN}}\right)_F - \left(\frac{\text{IT}}{\text{IN}}\right)_{\text{STD}}} \quad [1]$$

where:

- Q_S is the amount of added spike (in μg) for 1 g of sample;
- M_{STD} and M_S are the atomic masses of the element concerned in the standard and in the spike solutions (in g/mol), respectively;
- A_{STD} and A_S are the ^{114}Cd (^{64}Zn) abundances in the standard and spike solutions (in %), respectively;
- $(\text{IT}/\text{IN})_S$, $(\text{IT}/\text{IN})_F$ and $(\text{IT}/\text{IN})_{\text{STD}}$ are isotopic ratios $^{106}\text{Cd}/^{114}\text{Cd}$ ($^{67}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$, resp.) measured in the spike, the filtrate and the standard solutions, respectively.

ECd and EZn values were calculated for each triplicate. The average value and corresponding standard errors were then determined for each time step.

Isotopic Ratios Analysis

The isotopic ratios $\frac{^{67}\text{Zn}}{^{64}\text{Zn}}$ and $\frac{^{106}\text{Cd}}{^{114}\text{Cd}}$ were analyzed in the filtrate, the spike, and the standard solutions using quadrupolar Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS, Agilent 7500c, Agilent Technologies, LMTG). The isotopes ^{63}Ni , ^{105}Pd and ^{118}Sn were also analyzed to correct any isobaric interferences on ^{64}Zn , ^{106}Cd and ^{114}Cd . Isotopic ratios were analyzed on 25 blocks of 100 replicates for each sample to obtain precise analytical measurements ($\text{SE} \leq 2.5\%$). The analytical precision on the external multi-element isotopic standard measurement was less than 0.5% compared to certified values. The need for correction for mass bias was avoided by the simultaneous analysis of the isotopic ratios of filtrate, spike and standard solutions integrated in the E-value calculation formula (Eq. 1). The stability of the isotopic composition during the analysis was checked on a sample group (Freydier et al., 1995) and found to be negligible compared to the instability induced by the spiking method.

Results

Characterization of the soil (Table 2)

The soil analyzed in this study is a sandy acid (pH 5.3) fluvisol formed on a clastic schist substratum. The proportion of sandy fraction (coarse and fine sand) ranges from 70 to 86%. Both organic carbon content and C/N ratio are more than 40 mg/kg and 22.6, respectively, indicating slow decomposition of organic matter. It can be assumed that the soil fauna responsible for degradation are perturbed by the large amounts of contaminants (Nahmani et al., 2005). The concentrations of As, Cd, Pb and Zn in the bulk soil were very high (190, 47, 850 and 2980 mg.kg⁻¹, respectively). For Cd and Zn, they are higher than the maximum values analyzed in French soils (Baize, 1997).

Granulometric distribution of Cd and Zn (Table 3)

Cd and Zn concentrations in the finest fractions like clay and loam (71 and 5620 mg.kg⁻¹ for Cd and Zn, respectively), are twice as high as in the sandy fractions (30 and 1950 mg.kg⁻¹ for Cd and Zn, respectively). However, since the sandy fraction is the largest it contains 40% of Cd and 37% of Zn, whereas the finest fraction contains 25% of Cd and 31% of Zn. Similar distribution has also been observed in other cases of metallurgical contamination (Labonowski et al., 2007). The Cd/Zn ratios in the sandy fractions (from 0.0153 to 0.0161) were very similar to those of the bulk soil (0.0158) and higher than in the fine fraction (0.0126). Both metals have the same distribution in the sandy/loamy fractions whereas the finest fraction displays a higher Zn content.

The carbon content was the same in all fractions. Unlike other soils contaminated by either metallurgical atmospheric fallout or sewage sludge, there was no carbon enrichment in the coarse or fine fractions (Parat et al., 2006; Labonowski et al., 2007).

We focussed our analysis on the bulk sample and on the finest fraction.

Mineralogical composition of soil and location of ETM in bearing mineral phases

The soil is mainly composed of common natural phases. XRD spectra indicate that quartz is the most abundant mineral, followed by micas, clay minerals (illite, chlorite, kaolinite) and albite. The fine (20-0 μm) fraction differed from the coarse (2000-200 μm) fraction by the presence of hematite (hardly identifiable in the coarse fraction) and by a higher proportion of clay.

Apart from hematite, which may be related to metallurgic activity, XRD did not enable detection of amorphous phases such as coal or glass, or of metal-bearing minerals either due to their low proportions or low crystallinity. However, microscopic observation combined with MEB-EDS, microprobe and laser analyses, led to the identification and characterization of many mineral phases related to the metallurgic context. Figure 2a and 2b display back-scattered electron images of the coarse and fine soil fractions respectively. Many grains containing elements of high molecular weights were detected in both granulometric fractions (white in Figure 2), either plain or vacuolar typical of metallurgic processes. Table 4 summarises electron microprobe data.

Several other metallurgic phases are mainly glass and Fe or multimetallic oxides. Pure metal alloys and sulphides are scarce. The plain or vacuolar spheric grains are composed of metallic Fe, Fe oxides, glass (Si, Al, Ca, Fe) or mixed glass and oxides (exsolution or segregation into discrete phases of oxides in glass during cooling) (Fig. 2c, 2d and 2h1). The spherical shape results from melting and volatilisation with formation of new minerals during combustion. Sobanska et al. (1999), Juillot et al. (2003) and El Samrani et al. (2004) also confirmed the existence of spinel spheroids originating from non-ferrous smelters. Glass is present as angular pieces of several tenths of microns in size (Fig. 2h1), homogeneous or including micronic metallic spheres (Fig. 3). The angular pieces may correspond to granulated slags originating from rapid cooling by addition of water. Vitreous glass is also heterogeneous, with variable proportion of Si, Fe, Al and Ca, but its composition was highly variable (Table 4); Pb and Zn were minor or major constituents at concentrations of up to 22% and 19% respectively (Table 4). Cd content, analyzed by LA-ICP-MS, ranged between 90 and 280 mg.kg⁻¹. A plurimicronic ring of willemite (Zn_2SiO_4) was identified around a quartz grain (Fig. 2f).

Both FeII and FeIII minerals were identified: wustite (FeO), magnetite (Fe_3O_4), hematite (Fe_2O_3) and goethite (FeOOH). Most contained significant concentrations of Pb, As and Zn (Table 4); As maximal content was 0.83 % in metallic Fe, 0.24% in magnetite and hematite, 0.20% in goethite and 2.53% in pyrite. Pb maximal content was 1.41% in hematite and 0.74% in pyrite. Zn maximal content was 0.85 % in goethite and in metallic Fe, and 2.37% in hematite. Cd content was below the detection limit of the microprobe (0.05wt %) and the phases were too heterogeneous to allow laser analysis. In the mixed spheroids, several minor oxides were identified besides magnetite (Fig. 2d): franklinite (ZnFe_2O_4), rutile (TiO_2) and Fe-Ti oxides. Isolated grains of franklinite (Fig. 2e) contain 26.6% of Zn. Rutile contained up to 0.23% of Zn and 0.56% of Pb. Multimetallic oxides

were identified in two grains a tenth of micron in size. Sn, Fe and Pb were the main components associated with Zn, Sb, Cu and 0.57% of Cd.

Sulphide minerals identified consist in pyrite (FeS₂), sphalerite ((Zn,Fe)S) and chalcopyrite (CuFeS₂). While sphalerite constituted the ore processed in the metallurgic plant, pyrite was more likely associated with the coal used as fuel for combustion. Chalcopyrite is commonly associated with sphalerite in the ore paragenesis. The few micronic grains of sphalerite and chalcopyrite identified by MEB-EDS, could not be analysed with the microprobe. Many grains of pyrite were included in coal, as relicts in Fe-oxyhydroxides, or isolated in the soil. They contained As and Pb contents of up to 2.53 and 0.74% respectively. Multimetallic sulphides were included as spheroids in slag particles, often of inframicronic size (Fig. 2h1). Metallic components were dominated by Fe followed by Zn (up to 20.9%), Cu (up to 16.7%) and Pb (up to 4.34%). As, Sn and Sb were occasionally detected, but no Cd.

Metallic Fe was present as micronic balls in coke (Fig. 4), in slag (Fig. 3), or isolated (Fig. 2c). Multimetallic alloy fragments were found as rare grains of a few microns (Fig. 2g). They were mainly composed of Sn, Cu and Sb, with Cd contents of up to 0.77% (Table 4).

Two type of coal were identified by the binocular microscope and SEM-EDS: one forming homogeneous, friable, matt fragments and another showing a hard glassy, shiny, vacuolar feature, typical of coke (Fig. 4). Under the metallographic microscope, the first type displayed lower reflectance and a higher degree of hardness than the coke type coal. MEB-EDS revealed that it was free of heavy metals while S, a common element in most coal, averaged 0.8%. In contrast, the coke type coal had Zn, Ca, Ba, Al, Si and Fe enrichment zones around 20 microns in thickness at the edge of grains and vacuoles (Fig. 4). Microprobe analyses confirmed these differences in composition, with Cd content below the limit of detection (300 mg.k⁻¹g) in coal and in the core of coke grains, and values of up to 2700 mg Cd.kg⁻¹ in the enrichment zones (Table 4). Cd was detected at a level as low as a few mg.kg⁻¹ in coal using Laser Ablation Technique (3 values in the range of 1-9 mg.kg⁻¹). The two values obtained for coke in the unenriched core ranged between 145 and 225 mg.kg⁻¹. Due to their different features, the first type of coal likely originates from the neighbouring Decazeville coal mine while the coke type coal displayed characteristics of coal that had been subjected to high temperatures which, together with metal enrichment, suggest a metallurgic source. In addition, the latter displayed spherical inclusions of metallic Fe (Fig. 4) confirming a high temperature process.

Many phases associated with metallurgic activity were identified with particle sizes varying from fine to coarse. However, their proportions in the natural phases could not be quantified in this mineralogical study. Neither could their quantitative distribution among the granulometric fractions be addressed, except for the XRD evidence of hematite enrichment in the fine fraction. Zn and other metals such as Pb originating from ore processed in the smelting plant were distributed within different phases originating from the metallurgic treatment or in ore relicts. Cd was detected in only four phases (coke, glass, multimetallic oxides and multimetallic alloy). Nevertheless, the detection limits for Cd were much higher than the concentration in the bulk soil, which meant that the presence of Cd in some other (natural) phases was to be expected.

Chemical extractions

Sequential extraction results are detailed in Table 5. The total Cd content and cumulated value of Cd concentrations in the sequential extraction for bulk soil ($V_1 < 2\text{mm}$) were 47 and 39 mg.kg^{-1} respectively. In the finest fraction ($V_1 < 20\ \mu\text{m}$), they were 71 and 73 mg.kg^{-1} , respectively. The total Zn content and cumulated value of Zn concentrations in the sequential extraction were 2980 and 2250 mg.kg^{-1} respectively for the bulk soil, 5620 and 5340 mg.kg^{-1} respectively for the fine fraction. For most elements, the cumulated values in the bulk soil were generally 20% lower than the total metal content and only 5% in the finest granulometric fraction. This is probably due to experimental uncertainty and also to the heterogeneity of the samples analyzed by the two methods.

The highest concentration of Cd was found in STEP 2, corresponding to the exchangeable pool, in the bulk soil and the fine fraction. This concentration represented 28 % and 26 % of the total Cd extract, respectively. In order of importance in the bulk soil, 20% of Cd was extracted in STEPS 4a, 16% in 4b, and 10.5% in 4c, corresponding to the reducible fraction. The Cd extracted in STEP 4a of the fine fraction was slightly lower in proportion, and slightly higher in the STEP 4c. The Cd concentration extracted in the oxidable pool (STEP 5) was lower in the bulk soil (10 %) and corresponded mainly to the 5b fraction. In the fine fraction, the proportion in the latter was higher, representing 16% of total Cd.

Zn was mostly dissolved in STEPS 4 b and c corresponding to the reducible fraction (26% and 32% respectively in the bulk soil and 27% and 28% in the fine fraction). Zinc was then dissolved in step 5b corresponding to oxidable fraction. Like Cd, Zn content was higher in the fine fraction than in the bulk soil (27% and 12%, respectively). The proportion of Zn in exchangeable form was similar in the bulk soil and in the fine fraction (9% and 7%, respectively). Unlike Cd, the quantity of Zn remaining in the residual phase was high (an average of 8% in the bulk soil and the fine fraction, compared to 1.4% for Cd). Finally, the distribution of Cd and Zn in the different extraction steps was very different. It can be summarized as in figure 5b for the four main geochemical pools, “Easily Mobilized Pool” (steps 1+2+3), “Reducible” (steps 4a+4b+4c), “Oxidable” (steps 5a+5b) and “Residual Pool” (step 6).

Isotopically exchangeable kinetic

The IEK was performed on the bulk soil for seven days. The amount of Cd isotopically exchanged increased exponentially during the first day, to reach ~60% of the total Cd after one week (Fig. 5b). Equilibrium was not fully reached, which implies that all the exchangeable Cd was not exchanged and that the amount of exchangeable Cd was slightly more than 60%. The amount of exchangeable Zn was much lower than that of Cd, (4%) and the equilibrium value was reached before the end of the first day. The kinetics of the elements was also very different. During the first 30 minutes, 55% of the total exchangeable Cd pool was exchanged, while up to 76% of the total exchangeable pool of Zn was exchanged (Table 6). Then, Zn exchanges were smaller but faster than Cd exchanges.

Discussion

Metal location

Our main objective was to identify the relationship between the location of Zn and Cd in metal-bearing phases and the relation with their mobility. Our results showed that large amounts of metals were contained in the mineral phases as a result of industrial activity: either ore (sphalerite, smithonite, coal and coke) or tailings. Consequently, the mineralogical phases containing metals in this soil were mainly anthropogenic: willemite, sphalerite, multimetallic oxides, multimetallic alloys, and a lot of iron spheroids whose shape is typical of industrial processes. These Zn-bearing phases have already been observed in a polluted context (Manceau et al., 2000; Venditti et al., 2000; Leguédou et al., 2004). In contrast, only a few phases contained measurable quantities of Cd (coke, multimetallic alloys and oxides) in spite of a high Cd content (47.4 mg.kg⁻¹) in the bulk soil. Venditti et al. (2000) detected this element by SEM-EDS in a lot of phases (i.e. 2000 mg.kg⁻¹ in cast iron, 1400 mg Cd.kg⁻¹ in galena, 1300 mg Cd.kg⁻¹ in calcite) in soil samples with lower total Cd contents (8.5 mg.kg⁻¹). This may mean that in our soil sample, Cd was diluted in the whole soil matrix and consequently could not be detected using physical techniques such as SEM-EDS. Therefore, such methods are not sufficient to characterize a soil matrix but need to be coupled with other more general chemical and physical approaches like chemical extraction. This last method enables identification of the location of the metals in the different geochemical pools, related to specific chemical properties.

Sequential extraction enabled us to identify the distribution of the metals in the different phases that were theoretically extracted. The presence of numerous anthropogenic phases in this contaminated soil may have a great impact on the interpretation of these results, as described below. Table 7 presents the expected contribution of the metal-bearing phases to the geochemical pools of Cd and Zn.

The proportion of Cd and Zn extracted in the residual pool is low, 1.5% and 8%, respectively). These elements were most probably released by the silicate glass phases, in which up to 280 mg.kg⁻¹ and 3600 mg.kg⁻¹ of Cd and Zn, respectively, were detected, and also in natural mineral phases present in the soil. The willemite may also have released some Zn at this step. The Cd/Zn ratio of this pool was the same as the ratio of the Upper Continental Crust and tailings or mean ore.

In the oxidable pool, Cd and Zn were mainly present in the sulphide phases (8.8 % and 12 % respectively). These phases were present in greater quantities in the fine fraction of the soil. However, very little sphalerite (ZnS) was found in this soil, even though Cd and Zn are assumed to have been introduced in the industrial area by this Zn-ore. Zinc probably came from multimetallic sulphide, where its presence was detected (Table 4). None of the other sulphide phases identified contained Cd. In addition to the phases usually altered at this step, we propose that other mineralogical phases could contribute to this pool. On the one hand, Fe II oxides may evolve into

Fe III oxides and, on the other hand, pure metal phases such as metallic iron or alloys may be oxidized by H₂O₂. Although it has never been specifically considered for sequential extraction, H₂O₂ is an oxidising agent that can also attack alloys, as it is used to test alloy corrosion (Al-Salehi et al., 2007; Rämö et al., 2002). Since alloys contain up to 7700 mg.kg⁻¹ of Cd, they may contribute significantly to this pool.

Zinc was mainly present in the reducible pool (64% of total Zn) and up to 46.5% of total Cd was also released at this step. This pool should concern the reducible Fe III oxides and oxy-hydroxides detected in this soil: goethite (Zn detected), hematite (Zn detected), franklinite (266000 mg Zn.kg⁻¹ detected) and magnetite (Zn detected) which is formed of both FeII and FeIII oxide and probably also the multimetallic oxide phases (5700 mg Cd.kg⁻¹ and 113000 mg Zn.kg⁻¹ were detected, Table 4). The Cd and Zn mobilized here resulted from dissolution by the oxide phases, rather than by a simple surface exchange. Terzano et al. (2007) showed that Zn also sorbed on hematite and on poorly crystalline iron minerals. Scheinost et al. (2002) reported that in a contaminated soil (sphalerite smelter), 86% of Zn was mostly located in iron oxides and other more stable minerals. In their study, Scheinost et al. (2002) showed that more than 50% of franklinite was dissolved in the reducible steps.

The “Easily mobilized” pool of metal defined by chemical extraction (STEPS 1 to 3) contained 40% of Cd and 10% of Zn. Other studies have also shown, in similar pollution contexts, that the amount of Zn chemically exchanged is very low compared to the amount of Cd (Venditti et al., 2000; Scheinost et al., 2002; Terzano et al., 2007). Step 1 to step 3 removed aqueous species or species sorbed as outer-sphere complexes (Scheinost et al., 2002). Cd was mainly found in the exchangeable pool (step 2). It may be adsorbed on soil clays (kaolinite, illite and interstratified) as suggested by the fine granulometric fraction enrichment, thanks to permanent negative charges on their surface. However, the exchangeable pool contribution does not explain this enrichment as the Cd/Zn ratio is not higher in the fine fraction (0.013) than in the bulk soil (0.016). The contribution of weak-bond sites on other particles such as organic matter (Sivry et al., 2006) or Fe and Mn hydrous oxides, should be taken into account. For instance, adsorption processes may occur on organic matter (OM), as this soil is particularly rich in organic material (83 g.kg⁻¹). But the Cd sorption on OM cannot explain the high exchangeability of Cd (40%) in this soil. Mineral carbon was logically detected in this soil due to the mining of coal (« La Découverte » mine, Decazeville) and the use of coal for zinc metallurgy. Coal is known to be a metal scavenger via ion exchange with carboxylic acid and phenolic hydroxyl functional groups on its surface (Arpa et al., 2000). Furthermore, up to 2700 mg.kg⁻¹ of Cd has been detected in the outer fringe of a coke-like mineral carbon where it is potentially exchangeable and may increase the easily mobilized pool (Vyazova et al., 2002). The silicate glass spheroids observed are microscopic particles emitted into the atmosphere. They are considered to be highly contaminating, due to their large specific surface and to the fact that potentially toxic trace elements condense on their surface during cooling of combustion gases (Querol et al., 1996). These trace elements may thus be easily mobilized.

The Cd/Zn ratios were calculated in different extraction solutions and minerals to determine their mineral phases associated with extractions. As a result of the difference in the location of Cd and Zn, the Cd/Zn ratios differed significantly in the different geochemical pools (Fig. 6). Whereas

the “Easily Mobilized Pool” was enriched in Cd ($Cd/Zn = 0.067$), the “Reducible” and the “Oxidable” pools hardly reached a Cd/Zn ratio of 0.012 and 0.013, respectively. They were higher than in the residual pool and mean ore or tailings. The “Residual Pool” displayed the same Cd/Zn ratio as the mean Upper Continental Crust (0.002, Rudnick and Gao, 2003).

In the pools with highest Cd/Zn ratios, more Cd was extracted than Zn. Consequently, there was fractionation between the mineral phases. The ratio Cd/Zn was 0.005 in the initial ore. Very few analyses allowed calculation of the Cd/Zn ratio in the mineral phases identified because either the Cd content was too low, or there was no Zn in the minerals (i.e. no Zn but some Cd in alloys, no Cd but some Zn in franklinite). Hence, using the detection limit as the maximum value, a range between $<10^{-5}$ and > 5 was estimated. This ratio averaged 0.03 in glass, 0.05 in multimetallic oxide and 0.16 in coke. Among the phases displaying a ratio similar or higher to the ratio of the easily mobilized pool ($Cd/Zn = 0.067$) are slag glass ($Cd/Zn = 0.04$), multimetallic oxide ($Cd/Zn = 0.05$), coke ($Cd/Zn = 0.16$) and multimetallic alloys (>5).

A comparison of the two approaches (physical techniques and sequential extractions) allowed us to determine the location of Zn in the soil. Given the detection limits for Cd, the chemical approach is very complementary to the other techniques and can be used to pinpoint the Cd location more precisely, although it is not yet exhaustively precised to which mineral fractions Cd is bound. These results can be summarized as follows: speciation of Zn and Cd is very different. Zn was mainly (64%) located in reducible Fe III oxides and oxy-hydroxides (goethite, hematite, franklinite, magnetite and multimetallic oxide phases). Only 10% of Zn was located in the exchangeable pool. Cd was present in the exchangeable pool (40%) and in the reducible phase, e.g. multimetallic oxide phases. Li and Thornton (2001) found similar results in a soil polluted by smelting activity: most Zn was associated with Fe–Mn oxide and the residual pool, whereas Cd was concentrated in the first three extraction steps, particularly in the exchangeable pool. In agreement with Scheinost et al (2002), our results suggest that sequential extractions provide a satisfactory estimation of the quantity of easily mobilized metals.

However, though sequential extractions and physical techniques may provide useful information about the associations of the metals in the soil, the results are difficult to interpret in terms of mobility and availability (Ahnstrom and Parker, 2001).

Metal reactivity

The reactivity of soil surfaces towards Cd and Zn was determined by comparing results of the isotopically exchangeable kinetic method and the chemical sequential extraction (Fig. 5a and 5b). With the isotopically exchangeable kinetic method, only the reactivity of phases is analyzed, there is no dissolution of soil compounds as in chemical sequential extraction. The isotopically exchangeable pool of metals may conceptually represent the solubilisable metals and the particulate metals in dynamic equilibrium with them.

As shown earlier by the results on location and identification of metal-bearing phases, the exchange properties of Cd and Zn were very different in this soil. The sequential extractions showed that the easily mobilized pool of Cd was four times higher than the Zn pool (40% of total

Cd and 10% of total Zn, Fig. 5b). With the IEK method, the amount of Cd isotopically exchanged after one week was also higher than of Zn (ECd ~ 60% and EZn = 4% Figure 5a). These results are consistent with those of other authors, who found high proportions of exchangeable Cd in a similar environmental context (from 30 to 90% of total Cd after three days of interaction using IEK, Smolders et al., 1999, Sappin-Didier et al., 2002). Thus, both methods indicate that the behaviour of Cd and Zn is different. The two elements differ considerably in the quantity of exchanges and in their exchange kinetics. Zn exchanges are smaller but faster than Cd exchanges, with the isotopic equilibrium of Zn reached after one day and the isotopic equilibrium of Cd not reached after one week. In addition, even in the case of one element, the results of the methods were not the same. The comparison with sequential extractions results showed that after one week the pool of isotopically exchanged Cd (ECd) was higher than the pool of Cd exchangeable by salts (STEP2). One possible explanation is that the mechanisms of sorption involved in each experiments are different. Cd exchangeable by salts (sequential extraction) includes electrostatic adsorption or outer-sphere complexes. The mechanisms involved by isotopically exchanged Cd over the course of one week are electrostatic adsorption, outer-sphere complexes but also inner-sphere sorption complexes or diffusion in the crystal lattice. This implies that the isotopically exchanged Cd not only includes the entire easily-mobilized pool, but possibly part of the oxidable pool (as the IEK method is performed in oxidizing conditions) and part of the reducible pool too. Unlike Cd, the equilibrium value for Zn was reached before the end of the first day. In this case, the sorption mechanism can be only the outer-sphere complexes. The small amount of EZn compared to ECd indicates that Zn is generally added in a less soluble form and that Zn ageing reactions are more pronounced than those of Cd (Degryse et al., 2004).

The question now is to determine which mineral phases could be involved in the exchangeable pool. Concerning Cd, we identified four mineral phases containing measurable, Cd i.e. with $[Cd] \geq 0.05\text{wt}\%$, coke, multimetallic alloys, multimetallic oxides, slag glass. As indicated earlier, we were unable to quantify the proportion of mineral phases contained in the soil. It is therefore difficult to estimate the total stock of Cd associated to these phases. But, given the large amount of exchangeable Cd in the soil and low levels of Cd measured in these phases, it is unlikely that they alone explain the amount of exchangeable Cd. One can assume that the exchange of Cd is rather related to the sorption mechanisms mentioned earlier (electrostatic adsorption, outer-sphere complexes, inner-sphere sorption complexes or diffusion in the crystal lattice) involving clay, iron oxides, amorphous phases, organic matter, and the phases identified previously. In particular, we noted that coke has a much higher Cd/Zn ratio than other minerals.

For instance, Cd may be enriched in the same Zn-bearing phases. In addition, dissolved Cd from the river may be adsorbed on natural phases such as clays and Fe-oxi-hydroxides and could also be transferred from soil solutions interacting with metallurgic phases in the soil.

Differences between Cd and Zn distribution

Due to their position in the same column of the periodic table of elements, Cd and Zn are generally assumed to have similar chemical properties. When the detection limits of Cd are not reached, Cd properties are often interpreted on the basis of Zn phases. Moreover, in the metallurgical context of Viviez-Decazeville the ore processed (sphalerite and/or smithonite) is the origin of both Cd and Zn.

Nevertheless, the results obtained with Chemical Extractions and with the Isotopically Exchangeable Kinetic method performed on the soil V1 differed considerably for Cd and Zn (see below). The mineralogical analysis performed on this soil highlighted the presence of Zn minerals such as franklinite and the abundance of Zn in numerous iron oxides. These oxides are likely leached with the reducible pool. Hence, Zn contained in metallic Fe and multimetallic sulphides generated during the metallurgic process is probably released with the oxidable pool. One can assume that the zinc bearing phases generally consist in metallurgical phases. According to this hypothesis, the differences in the geochemical distribution of Cd and Zn observed with the chemical extractions would be related to their respective speciation in solid phase, up to ~90% of Zn and less than ~60% of Cd would be strongly linked with the metallurgic phases. The difference would represent the ~30% of Cd more easily mobilized (i.e. weakly-sorbed metal species).

To explain the different allocation of Cd and Zn in this soil and hence their different geochemical properties, the origin of the pollution has to be taken into consideration. The source of heavy metal contamination of the Riou Mort watershed has been attributed to the tailings of a former (1842 – 1987) industrial Zn-ore treatment plant (e.g. Latouche, 1988; Blanc et al., 1999; Grousset et al., 1999; Audry et al., 2004, 2006; Schafer et al., 2006). The summary of Cd/Zn ratios shown in Figure 6 enables the differences in Cd and Zn distribution in the different environmental compartments to be distinguished. Tailings and ores display similar mean Cd/Zn ratios (Sivry et al, under revision; Umicore compagny unpublished data), which are also similar to the local geochemical background (Audry et al., 2004) and differ only slightly from the Upper Continental Crust value (Rudnick and Gao, 2003). This would mean that either the Zn extraction processes induced less enrichment in Cd in the residues than in Zn, or that a former enrichment in Cd subsequently disappeared as a result of increased Cd mobility. This assumption is supported by the higher mean Cd/Zn ratio measured in the waters percolating through these tailings. In addition, the ratios change downstream. The soil studied here displayed a higher Cd/Zn ratio than the local geochemical background. The mean ratio measured by Audry et al. (2004) in the dam sediments sampled on the Lot River, 50 km downstream from the soil sampled in this study, was significantly higher than in our soil. This observation is consistent with the experimental observation according to which the mobility of Cd is higher than that of Zn, which in the Riou Mort/Lot River system would be reflected by higher adsorption of Cd on particles.

The soil in this study was contaminated by flooding and by the deposition of aerosols. The input of both dissolved and particulate matter contributed to contamination. Concentrations at the same location along the Riou Mort river amount to 17 $\mu\text{g.l}^{-1}$ and 1300 $\mu\text{g.l}^{-1}$ in the dissolved phase and to 339 mg.kg^{-1} and 20,300 mg.kg^{-1} in suspended particulate matter (SPM) for Cd and Zn,

respectively (Audry et al., 2004). The partitioning coefficient SPM/D was 19.9 .103 for Cd and 15.6 .103 for Zn, indicating that Cd had a higher affinity with the solid phase than Zn and that affinity increased downstream. The Cd/Zn ratio was 0.017 in SPM from the Riou Mort while the same ratio in solution was 0.013. The Cd/Zn ratio in SPM is very close to that of our soil suggesting that SPMs are the major source of contamination in this soil. This assumption is supported by the results of Audry et al. (2006), who showed that the Cd displays high potential mobility (from 40 to 68%) in the Riou Mort SPM.

Thus, the higher mobility of Cd than of Zn seems to originate from their respective form in the tailings. Assuming that both Cd and Zn were first introduced in the watershed in the same form (sphalerite and/or smithonite), this difference in behaviour was likely induced by the Zn-ore treatment. Ore treatment begins by a roasting step when it is oxidized:



This reaction is carried out at a temperature of between 800 and 1000°C, inducing a decrease in the content of volatile elements such as Cd. This first separation mechanism favours different speciation forms of Cd and Zn. Volatile Cd may condense into aerosols while Zn is concentrated as oxide phases. During this roasting step, not all the ore is oxidised into ZnO, about 10% of Zn is transformed into Zn ferrite (franklinite), which is more difficult to dissolve than ZnO. Consequently, Zn ferrite is separated from ZnO to follow different treatment mainly leading to Fe precipitation as goethite but some Zn may exit the treatment line and end up as waste. Subsequently, zinc oxide is leached putting Zn into solution. The solution also contains secondary metals such as Cd. Purification of the solution is obtained by addition of Zn powder to reduce secondary metals which precipitate. The formation of multimetallic alloys identified in our soil likely result from this step. The hydrometallurgical process ends with the deposition of purified Zn by electrolysis.

In summary, Cd and Zn exit from the treatment line at different steps and in different forms. This is probably the cause of the marked differences in the geochemical locations and properties observed for these two elements in the contaminated soil in our study.

Conclusion

Zinc and cadmium distribution and mobility in a polluted soil were studied using a combination of micro-characterization, physical, chemical and isotopic techniques. Our results show that the speciation of Cd and Zn in mineral phases was very different. Compare to Cd, Zn is not very mobile in this soil and is essentially present in anthropogenic phases and their weathering products such as the reducible FeIII oxides and oxy-hydroxide detected in the soil, e.g. franklinite, hematite goethite, magnetite and multimetallic oxide phases. Although the amount of Zn rapidly exchangeable represents only 4 % of total Zn in the soil, it still corresponds to 120 mg Zn.kg⁻¹. Cadmium is more mobile. It is located mainly in the exchangeable fraction of the soil (60 % of total Cd in soil), corresponding to 30 mg.kg⁻¹, and to a lesser extends in reducible phases such as multimetallic oxide phases. The higher mobility of Cd than of Zn appears to originate from their respective forms exported during the ore processing and from the tailings erosion and weathering. Assuming that both Cd and Zn were first introduced in the watershed in the same form (sphalerite and/or smithonite), this difference in behaviour was likely induced by the treatment of Zn-ore during the metallurgic process. The complementary approaches used in this study led to a better understanding of the mechanisms that control the exchangeability of Zn and Cd. The amount of metal exchangeable measured in the soil corresponds to a quantity potentially mobile in the soil. It is not necessarily the amount actually uptaken by a living organism. For the bioavalaibility assessment, it would be necessary now to compare our data to Zn and Cd plant uptake in this soil.

Acknowledgments – The authors would like to thank Cécile Coriou and Sylvie Bussière for technical help, Philippe de Parseval for microprobe analyses, Frédéric Candaudap and Rémi Freydier for ICP-MS analyses, M. J.L. Denois (major of Viviez, Aveyron, France) to access to sites and soils. This work was supported by the National French Programm ECODYN.

References

- Ahnstrom, Z.A.S. and Parker D., 2001. Cadmium reactivity in metal-contaminated soils using a coupled stable isotope dilution-sequential extraction. *Environmental Science and Technology* 35, 121-126.
- Al-Salehi, P., Hatton, V., Johnson, A., Cox, A., Mleod, C., 2007. The effect of hydrogen peroxide concentration on metal ion release from dental casting alloys. *Journal of Oral Rehabilitation* doi: 10.1111/j.1365-2842.2007.01793.x.
- Anderson, P.R., and Christensen, T.H., 1988. Distribution coefficients of Cd, Co, Ni, and Zn in soils. *Journal of Soil Science* 39, 15-22.
- Arpa, C., Basyilmaz, E., Bektas, S., Genc, O., Yurum, Y., 2000. Cation exchange properties of low rank Turkish coals: removal of Hg, Cd and Pb from waste water. *Fuel Processing Technology* 68, 111–120.
- Audry, S, Schäfer, J., Blanc, G., Bossy, C., Lavaux, G., 2004. Anthropogenic components of heavy metal (Cd, Zn, Cu, Pb) budgets in the Lot-Garonne fluvial system (France). *Applied Geochemistry* 19, 769-786.
- Audry, S., Blanc, G., and Schäfer, J., 2006. Solid state partitioning of trace metals in suspended particulate matter from a river system affected by smelting-waste drainage. *Science of the Total Environment* 363, 216-236.
- Baize, D., 1997. In : INRA (Ed), *Teneurs totales en éléments métalliques dans les sols (France) - Références et stratégies d'interprétation*. Paris.
- Benitez, N. and Dubois, J.P., 1999. Evaluation of the selectivity of sequential extraction procedure applied to the speciation of Cd in soils. *International Journal of Environment Analytical Chemistry*. 74, 289-303.
- Blanc, G., Lapaquellerie, Y., Maillet, N., Anschutz, P., 1999. A cadmium budget for the Lot-Garonne fluvial system (France). *Hydrobiologia* 410, 331-341.
- Chao, T.T., 1972. Selective dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride. *Soil Science Society of America Journal* 47, 225-232.
- Chopin, E.I.B. and Alloway, B.J., 2007. Trace element partitioning and soil particle characterisation around mining and smelting areas at Tharsis, Ríotinto and Huelva, SW Spain. *Science of the Total Environment* 373, 488–500.
- Cornu, S. and Clozel, B., 2000. Extractions séquentielles et spéciation des éléments traces métalliques dans les sols naturels. *Analyse critique. Etude et Gestion des Sols* 7, 179-189.
- Davranche, M. and Bollinger, J.C., 2000. Heavy metals desorption from synthesized and natural iron and manganese oxyhydroxides: Effect of reductive conditions. *Journal of Colloid and Interface Science* 227, 531-539.

- Degryse, F., Buekers, J., Smolders, E., 2004. Radio-labile cadmium and zinc in soils as affected by pH and source of contamination. *European Journal of Soil Science* 55, 113-121.
- Ducaroir, J. and Lamy, I., 1995. Evidence of trace metal association with soil organic matter using particle size fractionation after physical dispersion treatment. *Analyst* 120, 741-745.
- Echevarria, G., 1996. Contribution à la prévision du transfert sol-plante des radionucléides. Ph. D. Thesis, Inst. Natl. Polytechnique de Lorraine, France.
- El Samrani, A.G., Lartiges, B.S., Ghanbaja, J., Yvon, J., Kohler, A., 2004. Trace element carriers in combined sewer during dry and wet weather : an electron microscope investigation. *Water Research* 38, 2063–2076.
- Filgueiras, A. V., Lavilla, I., Bendicho, C., 2002. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *Journal of Environmental Monitoring* 4, 823-857.
- Freydier, R., Dupré, B., Polve, M., 1995. Analyses by inductively coupled plasma mass spectrometry of Ba concentrations in water and rock samples : comparison between isotope dilution and external calibration with or without international standard. *European Mass Spectroscopy* 1, 83-291.
- Gee, S., 1997. Water-borne coatings for steel. *Surface Coatings International* 80. 316–322
- Gérard, E., Echevarria, G., Sterckeman, T., Morel, J.L., 2000. Cadmium availability to three varying in cadmium accumulation pattern. *Journal of Environmental Quality* 29, 1117-1123.
- Gleyzes, C., Tellier, S., Astruc, M., 2002. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 21(6-7), 451-467.
- Grousset, F. E., Jouanneau, J. M., Castaing, P., Lavaux, G., Latouche, C., 1999. A 70 year Record of Contamination from Industrial Activity Along the Garonne River and its Tributaries (SW France). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 48 (3), 401-414.
- Hamon, R. E., Bertrand, I., McLaughlin, M. J., 2002. Use and abuse of isotopic exchange data in soil chemistry. *Australian Journal of Soil Research* 40, 1371-1381.
- Juillot, F., Morin, G., Ildefonse, P., Trainor, T. P., Benedetti, M., Galois, L., Calas, G., Brown, G. E., 2003. Occurrence of Zn/Al hydrotalcite in smelter-impacted soils from northern France: Evidence from EXAFS spectroscopy and chemical extractions. *American Mineralogist* 88(4), 509-526.
- Kucha, H., Martens, A., Ottenburgs, R., De Vos, W., Viaene, W., 1996. Primary minerals of Zn-Pb mining and metallurgical dumps and their environmental behavior at Plombières, Belgium. *Environmental Geology* 27, 1-15.
- Labanowski, J., Sebastia, J., Foy, E., Jongmans, T., Lamy, I., van Oort, F., 2007. Fate of metal-associated POM in a soil under arable land use contaminated by metallurgical fallout in northern France. *Environmental Pollution* 149, 59-69.
- Latouche, C., 1988. La pollution en cadmium de l'estuaire de la Gironde. *Bulletin de l'Institut de Géologie du Bassin d'Aquitaine* 44, 15.

- Leguédois, S., van Oort, F., Jongmans, T., Chevallier, P., 2004. Morphology, chemistry and distribution of neoformed spherulites in Agricultural land affected by metallurgical Point-source pollution. *Environmental Pollution* 130, 135-148.
- Li, X.D. and Thornton, I., 2001. Chemical partitioning of trace and major elements in soils contaminated by mining and smelting activities. *Applied Geochemistry* 16, 1693-1706.
- Lottermoser, B.G., 2002. Mobilization of heavy metals from historical smelting slag dumps, north Queensland, Australia. *Mineralogical Magazine* 66, 475-490.
- Manceau, A., Boisset, M.C., Sarret, G., Hazemann, J.L., Mench, M., Cambier, P., Prost, R., 1996. Direct determination of lead speciation in contaminated soils by EXAFS spectroscopy. *Environmental Science and Technology* 30, 1540-1552.
- Manceau, A., Lanson, B., Schlegel, M.L., Hargé, J.L., Musso, M., Eybert-Bérard, L., Hazemann, J.L., Chateigner, D., Lambie, G.M., 2000. Quantitative Zn speciation in smelter-contaminated soil by EXAFS spectroscopy. *American Journal of Science* 300, 289-343.
- Manz, M. and Castro, L.J., 1996. The environmental hazard caused by smelter slags from the Sta. Maria de la Paz mining district in Mexico. *Environmental Pollution* 98, 7-13.
- Marin, B., Valladon, M., Polve, M., Monaco, A., 1997. Reproducibility testing of a sequential extraction scheme for the determination of trace metal speciation in marine reference sediment by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 342, 91-112.
- Maskall, J., Whitehead, K. Gee, C., Thornton, I., 1996. Long-term migration of metals at historical smelting sites. *Applied Geochemistry* 11, 43-51.
- Maskall, J.E. and Thornton, I., 1998. Chemical partitioning of heavy metals in soils, clays and rocks at historical lead smelting sites. *Water, Air, and Soil Pollution* 108, 391-409.
- Nahmani, J., Capowicz, Y., Lavelle, P., 2005. Effects of metal pollution on soil macroinvertebrate burrow systems. *Biology and Fertility of Soils* 42, 31-39.
- Parat, C., Denaix, L., Lévêque, J., Chaussod, R., Andrieux, F., 2006. The organic carbon derived from sewage sludge as a key parameter determining the fate of trace metals. *Chemosphere* 69, 636-643.
- Parsons, M.B., Bird, D.K., Einaudi, M.T., Alpers, C.N., 2001. Geochemical and mineralogical controls on trace element release from the Penn Mine base-metal slag dump, California. *Applied Geochemistry* 16, 1567-1593.
- Pickering, W. F., 1986. Metal ion speciation : soils and sediments (a review). *Ore Geology Reviews* 1, 83-146.
- Querol, X., Juan, R., Lopez-Soler, A., Fernandez-Turiel, J.L., Ruiz, C. R., 1996. Mobility of trace elements from coal and combustion wastes. *Fuel* 75, 821-838.
- Rämö, J., Saarinen, K., Sillanpää, M., 2002. Uniform corrosion of titanium in alkaline hydrogen peroxide conditions : influence of transition metals and inhibitors calcium and silicate. *Materials and Corrosion* 53, 898-901.
- Rodriguez-Gonzalez, P., Marchante-Gayon, J.M., Garcia Alonso, J.I., Sanz-Medel, A., 2005. Isotope dilution analysis for elemental speciation: a tutorial review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 60, 151-207.

- Rudnick, R. L. and Gao, S., 2003. The Composition of the Continental Crust. In : Holland H.D. and Turekian, K.K. (Eds.), The Crust (ed. R.L. Rudnick) Vol. 3, Treatise on Geochemistry, Elsevier-Pergamon, Oxford. pp. 1–64.
- Sappin-Didier, V., Brayette, S., Jade, C., Baize, D., Masson, P., Mench, M., 2002. Phytodisponibilité du cadmium pour le blé. Rôle des paramètres pédologiques et agronomiques (programme QUASAR). In : Baize, D. and Tercé, M. (Eds), Les éléments traces métalliques dans les sols : approches fonctionnelles et spatiales INRA, Paris. pp 481-504.
- Sarret, G., Balesdent, J., Bouziri, L., Garnier, J., Marcus, M., Geoffroy, N., Panfili, F., Manceau, A., 2004. Zn speciation in the organic horizon of a contaminated soil by micro X-ray fluorescence, micro and powder EXAFS spectroscopy and isotopic dilution. *Environmental Science and Technology* 38, 2792 -2801.
- Schafer, J., Blanc, G., Audry, S., Cossa, D., Bossy, C., 2006. Mercury in the Lot-Garonne River system (France): Sources, fluxes and anthropogenic component. *Applied Geochemistry* 21, 515-527.
- Scheinost, A.C., Kretzschmar, R., Pfister, S., 2002. Combining selective sequential extractions, X-ray absorption spectroscopy and principal component analysis for quantitative zinc apéciation in soil. *Environmental Science and Technology* 36, 5021-5028.
- Sinaj, S., Mächler, F., Frossard, E., 1999. Assessment of isotopically exchangeable zinc in polluted and nonpolluted soils. *Soil Science Society of America Journal* 63, 1618-1625.
- Sivry, Y., Riotte, J., Dupré, B., 2006. Study of exchangeable metal on colloidal humic acids and particulate matter by coupling ultrafiltration and isotopic tracers : Application to natural waters. *Journal of Geochemical Exploration* 88, 144-147.
- Sivry, Y., Riotte, J., Sonke, J., Audry, S., Schafer, J., Viers, J., Freydier, R., Blanc, G., Dupre, B., 2008. Zn isotopes as tracers of anthropogenic pollution from Zn-ore smelters. The Riou Mort-Lot River system. *Chemical Geology* Under revision.
- Smolders, E., Brans, K., Földi, A., Merckx, R., 1999. Cadmium fixation in soils measured by isotopic dilution. *Soil Science Society of America Journal* 63:78-85.
- Sobanska, S., Ricq, N., Laboudigue, A., Guillermo, R., Brémard, C., Laureyns, J., Merlin, J.C., Wignacourt, J.P., 1999. Microchemical investigations of dust emitted by a lead smelter. *Environmental Science and Technology* 33, 1334-1339.
- Terzano, R., Spagnuolo, M., Vedemans, B., De Nolf, W., Janssens, K., Falkenberg, G., Fiore, S., Ruggiero, P., 2007. Assessing the origin and fate of Cr Ni, Cu, Zn, Pb and V in industrial polluted soil by combined microspectroscopic techniques and bulk extraction methods. *Environmental Science and Technology* 41, 6762-6769.
- Tessier, A. and Campbell, P.G.C., 1991. Comment on pitfalls of sequential extraction. *Water Research* 25, 115-117.
- Venditti, D., Durécu, S., Berthelin, J., 2000. A multidisciplinary approach to assess history, environmental risks, and remediation feasibility of soils contaminated by metallurgical activities. Part B : Direct metal speciation in the solid phase. *Archives of Environment Contamination and Toxicology* 38, 421-427.

- Vijver, M., Jager, T., Posthuma, L., Peijnenburg, W., 2003. Metal uptake from soils and soil-sediment mixtures by larvae of *Tenebrio molitor* (L.) (Coleoptera). *Ecotoxicology Environmental Safety* 54, 277-289.
- Vyazovan, G. , Kryukova, V. N., Latyshev, V. P., Ivanova, E. I., Pizar'Kova, E. A., 2002. The adsorption properties of semicokes from coals of the Sakhalin and Irkutsk basins. *Solid fuel chemistry* 35, 33-37.
- Wang, X.P., Shan, X.Q., Zhang, S.Z., Wen, B., 2004. A model for evaluation of the phytoavailability of trace elements to vegetables under the field conditions. *Chemosphere* 55, 811-822.
- Yong, R. N. and Galvez-Cloutier, R., 1993. Selective sequential extraction analysis of heavy-metal retention in soil. *Canadian Geotechnical Journal* 30, 834–847.
- Young, S. D., Tye, A., Carstensen, A., Resende, L., Crout, N., 2000. Methods for determining labile cadmium and zinc in soil. *European Journal of Soil Science* 51, 129-136.

Tables and Figures

Table 1: Protocol of the sequential extraction experiment.

Table 2: Selected characteristic of the V1 soil.

Table 3: Chemical characteristic of the granulometric fractions of the V1 soil.

Table 4: Electron microprobe analyses of heavy metal bearing soil particles.

Table 5: Mean concentration of cadmium and zinc in each fraction of sequential extraction.

Table 6: Exchangeable Cd and Zn in the V1 soil in function of the time (means, with standard errors).

Table 7: Expected contribution of the metal-bearing phases to the geochemical pools of Cd and Zn.

Figure 1: Location map of the studied area and soil V1 sampling site.

Figure 2: SEM backscattered electron images of V1 soil polished slides. Presence of plain and hollow spheroids in the coarse a) and fine b) granulometric fraction ; c) plain spheroid composed of a pure Fe core surrounded by an oxidised fringe; d) plain spheroid composed of magnetite (1) and glass (2); e) particule of franklinite ($ZnFe_2O_4$); f) quartz fragment surrounded by a white layer of willemite (Zn_2SiO_4); g) bright grains of multimetallic (Sn, Cu, Sb, Cd) alloys; h₁) slag fragments (1 & 2); h₂) laser ablated slag fragment (laser crater in the middle).

Figure 3: SEM backscattered electron image of a coke particle from V1 soil in polished slide. EDS analyses of the dark core and the clear edge. Zn, Ca, Ba, Fe, Cu enrichment of the border.

Figure 4: SEM backscattered electron image of a slag fragment with multimetallic spheric inclusions from V1 soil in polished slide. EDS analysis of a Pb, Fe, Cu, Zn bearing ball.

Figure 5: Mobility of Cd and Zn in the studied soil. 5a: Isotopic Exchange Kinetic results. The Cd and Zn exchangeable pools (ECd and EZn, respectively) are plotted as a function of the interaction time between the tracers and the soil solution. 5b: Chemical Sequential Extractions results. The amounts of Cd and Zn are reported for each geochemical pools.

Figure 6: Cd/Zn ratios in various environmental compartments of the upper Lot River watershed and on the four geochemical fractions of the studied soil (V1) given by the chemical sequential extraction results. Sediments dataset are from Audry et al., 2004; mean ore data from UMICORE compagny unpublished dataset; tailings and percolating waters dataset are from Sivry et al., Chemical Geology, under revision and the mean Upper Continental Crust value is from Rudnick et Gao, 2003.

Table 1: Protocol of the sequential extraction experiment.

STEP	Geochemical fraction	Sample mass	Reagent used	Current name	Interaction time	T°	pH
1	soluble in the water	1g	20mL ultrapure H ₂ O	Water	30 mn	25°C	5.7
2	exchangeable	sample residue	10mL Mg(NO ₃) ₂ 1M	Nitrate Magnesium Hexahydrate	2h	25°C	5
3	acid-soluble	sample residue	10mL C ₂ H ₃ NaO ₂ , 1M	Sodium Acetate	5h	25°C	4.5
4a	reducible	sample residue	10mL NH ₂ OH-HCl, 0.1M	Hydroxylammonium Chloride	30mn	25°C	3.5
4b		sample residue	10mL {0.2M (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ H ₂ O, 0.2M (COOH) ₂ ,2H ₂ O}	Ammonium Acetate + Oxalic acid dihydrate	4h	25°C	3
4c		sample residue	10mL {0.2M (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ H ₂ O , 0.2M +(COOH) ₂ ,2H ₂ O, 0.1M C ₆ H ₈ O ₆ }	Ammonium Acetate + Oxalic acid dihydrate + Ascorbic acid	30mn	85°C	2.3
5a	oxidable	sample residue	8mL H ₂ O ₂ (35%)	Oxygen Peroxyde	30mn	25°C	<??
5b		sample residue	10mL bi-distilled HNO ₃ , 7N	Nitric Acid	7h	70°C	<1
6	residual	sample residue	10mL suprapure HF	Fluorhydric Acid	7h	120°C	<1

Table 2: Selected characteristic of the V1 soil surface horizon.

Particle size distribution (%)				pH ^a	Organic matter		CEC cmol+.kg ^{-1 c}	Metals			
2000-200 µm	200-50 µm	50-20 µm	< 20 µm		Org. C g.kg ^{-1 b}	C/N		mg.kg ^{-1 soil}			
								Cd	Zn	Pb	As
52	28	6	15	5.3	43	22.6	6.66	47	2983	851	192

^a pH : standard NF ISO 10390

^b Organic carbon determined by sulfochromic oxidation (standard NF X 31-109)

^c CEC : cationic exchange capacity (standard NF X 31-130)

Table 3: Chemical characteristic of the whole granulometric fractions of the V1 soil surface horizon.

	2000-200 µm	200-50 µm	50-20 µm	< 20 µm
C organic g.kg ^{-1 a}	43	49	40	39
CEC cmol+.kg ^{-1 b}	4.2	5.4	7.5	13.7
Total Cd mg.kg ^{-1 soil}	30	38	52	71
Total Zn mg.kg ^{-1 soil}	1951	2358	3381	5623
Total Pb mg.kg ^{-1 soil}	595	701	927	1403
Total As mg.kg ^{-1 soil}	119	144	187	387
Cadmium stock mg Cd	1.56	1.05	0.30	1.06
Zinc stock mg Zn	100	22	19	84

^a Organic carbon determined by sulfochromic oxidation (standard NF X 31-109)

^b CEC : cationic exchange capacity (standard NF X 31-130)

Table 4: Electron microprobe analyses of heavy metal bearing soil particles (median values and ranges in wt%, n represents the number of measurements, < represents values lower than detection limit).

Element (wt%)	Coke (n = 64)	Glass (n = 53)	Multimetallic alloy (n = 8)	Metallic-Fe (n = 5)	Wustite (n = 1)	Magnetite (n = 9)	Hematite (n = 19)	Goëthite (n=3)	Rutile (n=16)	Fe-Ti oxides (n=3)	Franklinite (n=5)	Multimetallic Oxide (n=10)	Pyrite (n = 8)	Multimetallic Sulfide (n=12)
Si	< < - 1.22	18.3 1.87- 38.1	<	<	<	<	0.18 < - 0.85	0.48 0.41 - 1.12	0.11 < - 0.54	0.11 < - 0.54	< - 0.15	0.27 < - 2.15	<	<
Al	0.15 < - 0.93	5.74 < - 33.6	<	<	<	<	0.14 < - 4.86	<	< - 0.43	<	< - 0.30	0.46 < - 1.71	<	<
Ti	< < - 1.07	0.11 < - 39.9	<	<	<	<	<	<	59.3 56.0 - 60.8	59.3 56.0 - 60.8	<	0.18 < - 2.08	<	<
Fe	< < - 1.07	9.82 < - 59.9	0.21 < - 0.86	100.2 95.2- 100.8	76.4	71.4 70.9 - 73.0	66.4 60.6 - 70.3	59.9 56.0 - 60.4	0.41 0.18 - 2.28	0.41 0.18 - 2.28	44.6 44.5 - 46.4	18.8 < - 45.7	46.9 45.5 - 48.0	41.7 35.3 - 51.6
Mn	<	0.19 < - 4.05	<	<	0.29 < - 0.35	0.26 0.17 - 0.47	<	0.23 0.17 - 0.28	<	<	0.16 0.13 - 0.21	0.52 < - 2.39	<	1.13 0.67 - 1.80
Ca	2.73 < - 4.91	1.11 < - 20.5	<	<	<	<	<	<	<	<	<	0.11 < - 0.25	<	<
Mg	0.13 < - 0.28	0.96 < - 7.49	<	<	<	<	<	0.05 < - 0.16	<	<	<	0.13 < - 1.08	<	<
Na	< < - 0.34	0.14 < - 7.46	<	<	<	<	<	0.06 < - 0.08	<	<	0.68 0.52 - 0.81	<	<	<
K	<	0.97 < - 8.99	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Ba	0.38 < - 2.57	<	<	<	<	<	<	<	0.40 < - 0.83	0.40 < - 0.83	<	<	<	<
Zn	1.12 < - 1.74	0.36 < - 18.8	<	0.13 < - 0.85	<	<	<	0.16 < - 0.83	<	<	26.6 25.0 - 27.0	2.59 0.14 - 11.3	<	10.6 3.43 - 20.9
Pb	0.58 < - 1.19	<	<	<	<	<	<	0.15 < - 0.23	<	<	<	12.65 7.00 - 20.1	0.44 < - 0.74	1.78 0.50 - 4.34
As	<	<	<	0.29 0.12 - 0.83	0.12 < - 0.24	0.14 < - 0.24	0.14 < - 0.24	0.15 0.13 - 0.20	<	<	<	<	<	0.19 < - 0.46
Cu	0.14 < - 0.36	<	37.2 31.1 - 37.8	0.20 < - 0.52	<	<	<	<	<	<	<	0.24 < - 0.77	<	6.05 2.53 - 16.7
Cd	0.18 < - 0.27	<	0.54 0.43 - 0.77	<	<	<	<	<	<	<	<	0.12 < - 0.57	<	<
Ni	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Sn	<	<	56.4 54.6 - 60.7	<	<	<	<	<	<	<	<	29.7 < - 69.4	<	<
Sb	<	<	2.81 < - 4.11	<	<	<	<	<	<	<	<	1.63 < - 6.21	<	0.19 < - 0.93
S	0.50 0.21 - 1.62	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	53.8 51.6 - 54.2	25.5 20.0 - 32.0
P	<	<	<	0.0 < - 0.60	<	<	<	0.06 < - 0.15	<	<	<	<	<	<

Table 5: mean concentration of cadmium and zinc in each fraction of sequential extraction.

STEP	Bulk soil mg Cd. kg ⁻¹		< 20 µm V1 mg Cd. kg ⁻¹		Bulk soil mg Zn. kg ⁻¹		< 20 µm V1 mg Zn. kg ⁻¹	
	Average	se	Average	Se	Average	se	Average	se
STEP 1	0.09	(0.02)	0.19	(0.01)	3.3	(0.01)	7.3	(0.03)
STEP 2	11.00	(0.02)	19	(0.03)	207	(0.1)	356	(0.1)
STEP 3	4.74	(0.01)	8.73	(0.03)	24	(0.0)	54	(0.0)
STEP 4-a	7.77	(0.10)	9.07	(0.01)	126	(0.0)	129	(0.0)
STEP 4-b	6.14	(0.19)	11.29	(0.35)	722	(1.4)	1480	(2.2)
STEP 4-c	4.06	(0.10)	10.54	(0.35)	590	(0.6)	1439	(1.7)
STEP 5-a	1.03	(0.07)	1.00	(0.02)	74	(0.1)	94	(0.1)
STEP 5-b	3.41	(0.02)	11.76	(0.01)	271	(0.1)	1443	(0.1)
STEP 6	0.55	(0.04)	1.14	(0.05)	230	(6.8)	336	(8.9)

STEP 1: soluble fraction; STEP 2 : exchangeable fraction; STEP 3 : acido-soluble fraction; STEP 4-a : reducible fraction Mn oxide; STEP 4-b : reducible fraction amorphous iron oxyhydroxide; STEP 4-b : reducible fraction crystalline iron oxides; STEP 5-a : oxydable; STEP 5-b : oxydable sulphide fraction; STEP 6 : residual fraction.

Table 6: Exchangeable Cd and Zn in the V1 soil in function of the time (means, with standard errors).

time minute	E Cd mg.kg ⁻¹	2σ	time minute	E Zn mg.kg ⁻¹	2σ
1	6.5	0.3	1	51	1
10	13.0	0.7	30	90	2
30	15.0	0.9	60	93	5
60	18.4	1.1	240	105	6
180	19.9	1.1	480	109	4
420	23.9	1.5	1440	111	3
1410	25.3	1.3	10082	118	4
10080	27.1	1.5	20160	119	9

Table 7: Expected contribution of the metal-bearing phases to the geochemical pools of Cd and Zn.

	Clays	Fe III phases (goëthite, hematite, magnetite, franklinite multimetallic oxides)	Organic carbon	Mineral carbon (coke, coal)	Pure metals (Fe metal, multimetallic alloys)	Fe II phases (wustite, magnetite)	Sulphides (pyrite, sphalerite, chalcopryrite, multimetallic sulphides)	Silicates glass (slag, spheroids) willemite
Easily Mobilized	X	X	X	X		~		~ (spheroids)
Reducible		X						
Oxidable			X		~	~	X	
Residual	~			X				X

X : Correspondence

~ : Probable correspondence

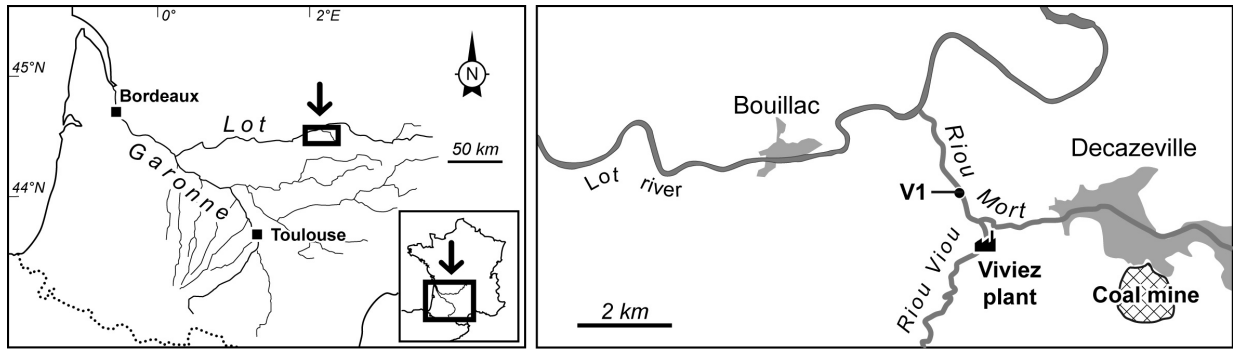


Figure 1: Location map of the studied area and soil V1 sampling site.

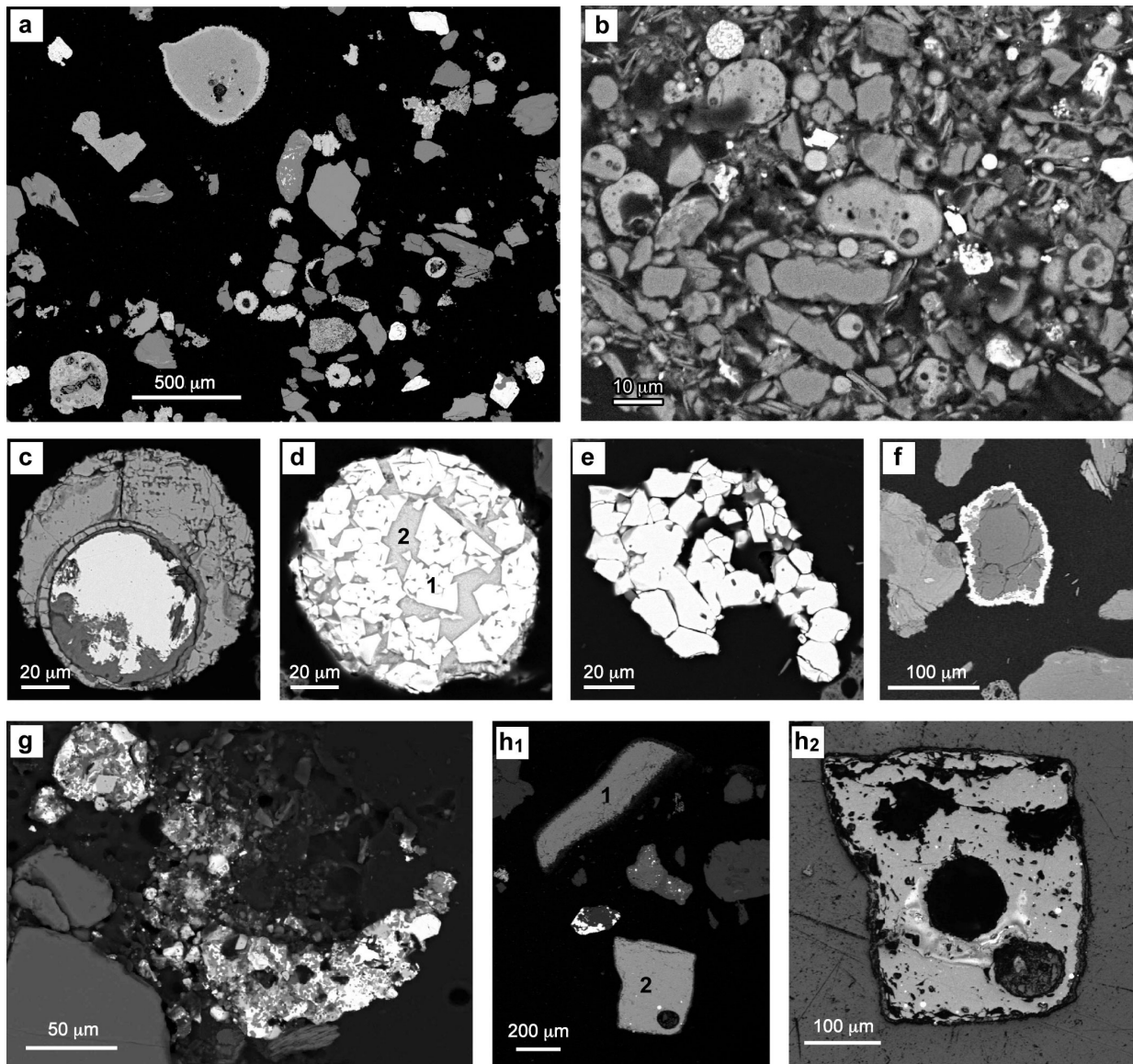


Figure 2: SEM backscattered electron images of V1 soil polished slides. Presence of plain and hollow spheroids in the coarse a) and fine b) granulometric fraction ; c) plain spheroid composed of a pure Fe core surrounded by an oxidised fringe; d) plain spheroid composed of magnetite (1) and glass (2); e) particule of Zn Ferrite ($ZnFe_2O_4$); f) quartz fragment surrounded by a white layer of willemite (Zn_2SiO_4); g) bright grains of multimetallic (Sn, Fe, Cu, Sb) oxides; h1) slag fragments (1 & 2); h2) laser ablated slag fragment (laser crater in the middle).

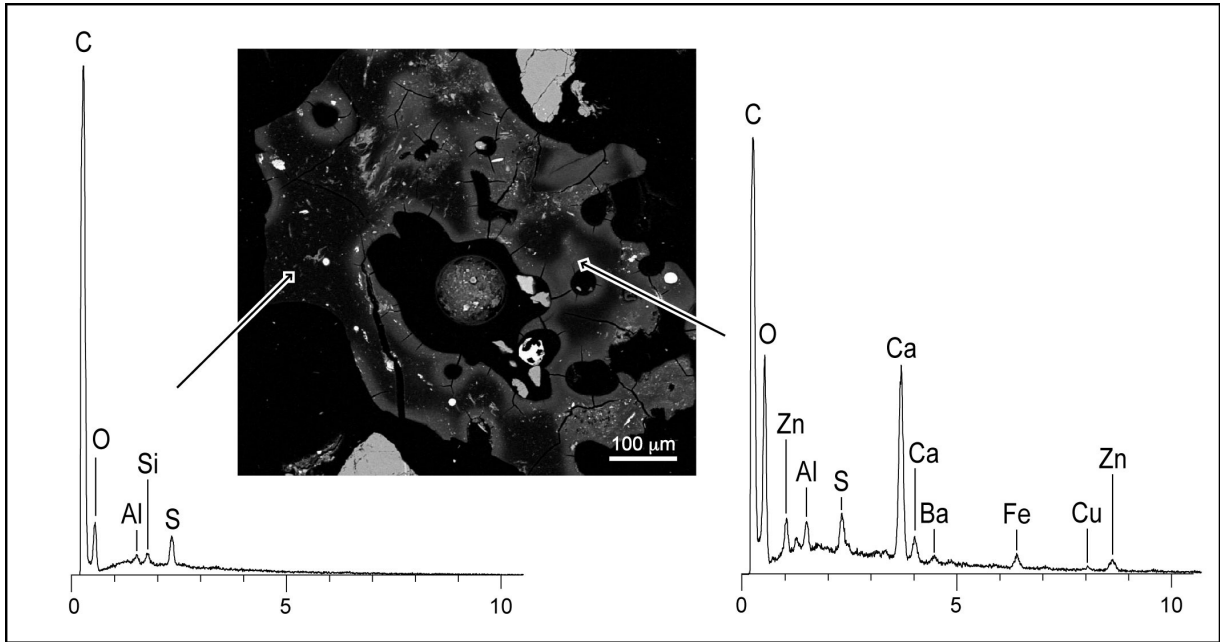


Figure 3: SEM backscattered electron image of a coke particle from V1 soil in polished slide. EDS analyses of the dark core and the clear edge. Zn, Ca, Ba, Fe, Cu enrichment of the border.

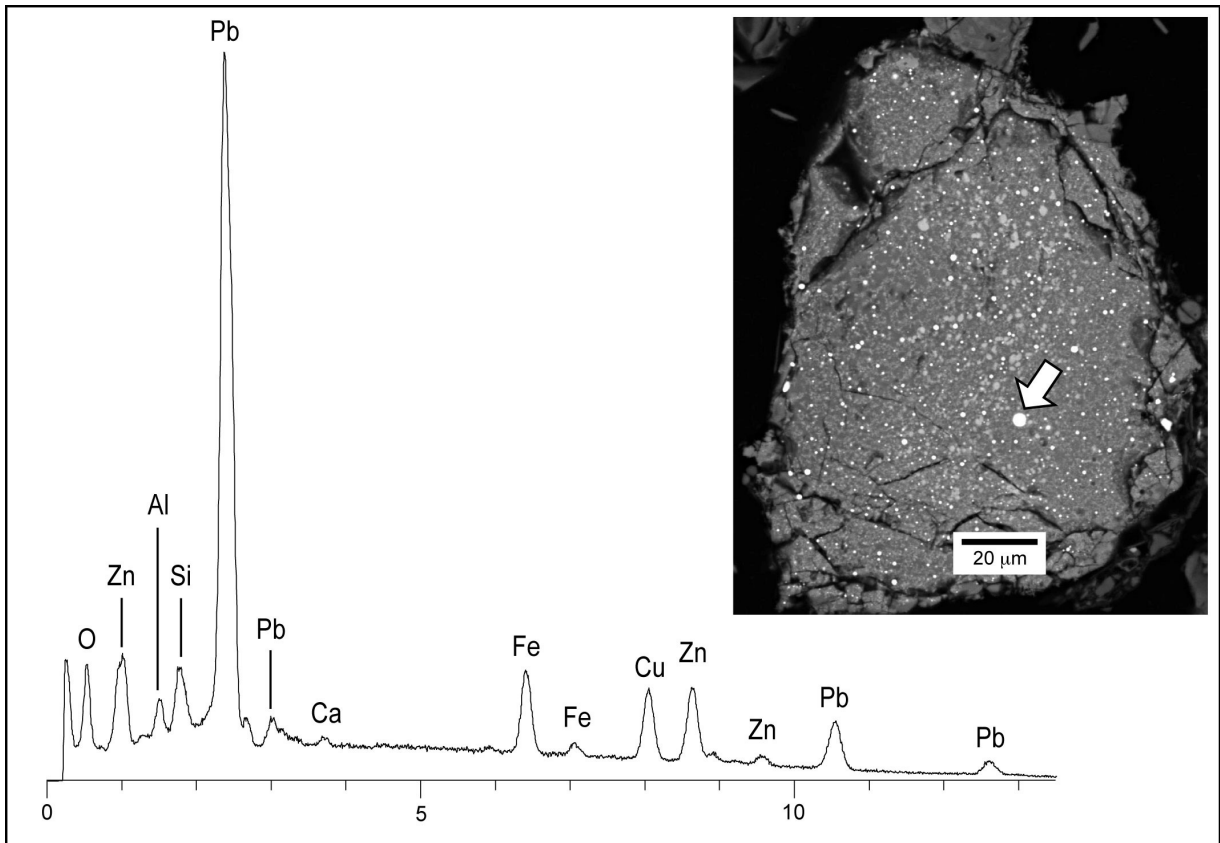


Figure 4: SEM backscattered electron image of a slag fragment with multimetallic spheric inclusions from V1 soil in polished slide. EDS analysis of a Pb, Fe, Cu, Zn bearing ball.

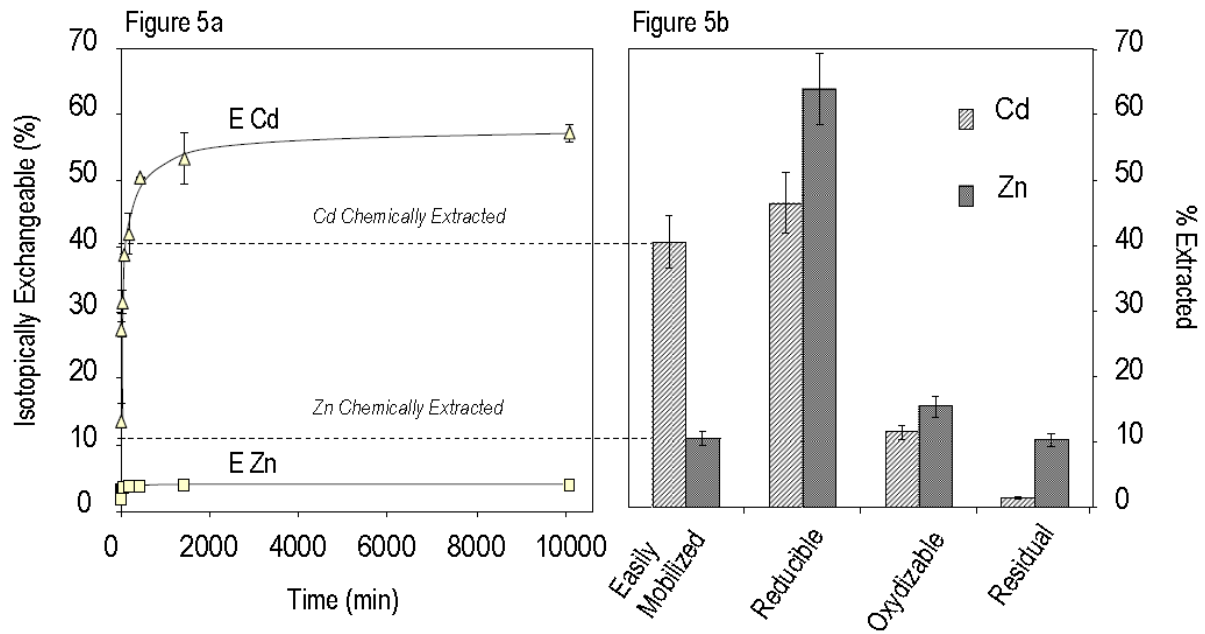


Figure 5: Mobility of Cd and Zn in the studied soil. 5a: Isotopic Exchange Kinetic results. The Cd and Zn exchangeable pools (ECd and EZn, respectively) are plotted as a function of the interaction time between the tracers and the soil solution. 5b: Chemical Sequential Extractions results. The relative amounts of Cd and Zn are reported for each geochemical pools.

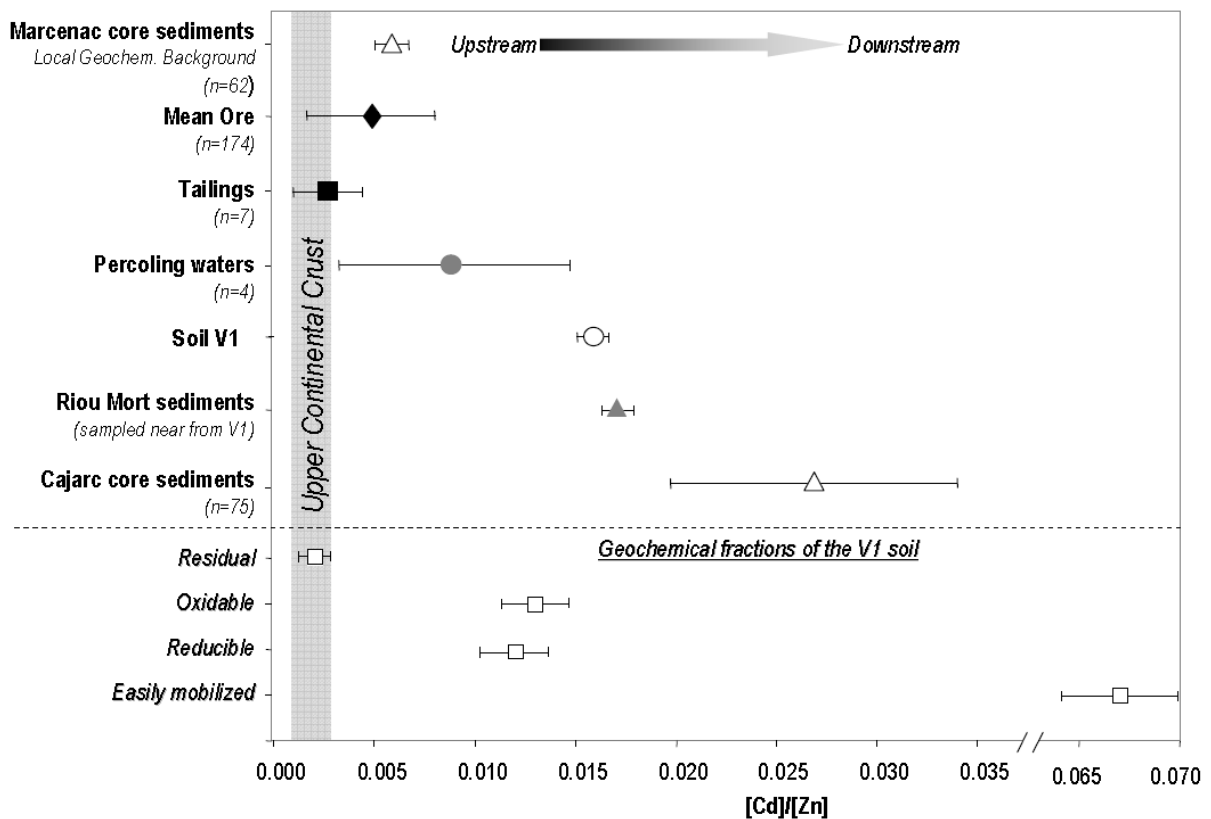


Figure 6: Cd/Zn weigh ratios in various environmental compartments of the upper Lot River watershed and on the four geochemical fractions of the studied soil (V1) given by the chemical sequential extraction results. Sediments dataset are from Audry et al., 2004; mean ore data is unpublished database from UMICORE company; tailings and percolating waters dataset are from Sivry et al., Chemical Geology, under revision and the mean Upper Continental Crust value is from Rudnick et Gao, 2003.

Chapitre II.3
Application aux Acides Humiques

Etude des métaux échangeables sur les acides humiques colloïdaux par couplage entre l'ultrafiltration et la dilution isotopique : Application aux eaux naturelles (Sivry et al., 2006)

Les sols sont des réacteurs géochimiques complexes en constante évolution, composés comme nous venons de le voir d'une multitude de phases aux propriétés différentes (matière organique, argiles, carbonates, oxy-hydroxydes de Fe, de Mn...). Il est donc nécessaire de savoir quelles phases interagissent le plus fortement avec les ETM, et donc contrôlent leur mobilité. Cela implique de caractériser expérimentalement les propriétés d'échanges de chacune des phases constituantes du sol. Nous avons donc choisis de réaliser une cinétique d'échanges isotopiques multi-élémentaire de stables dans un cas simple, avec des acides humiques colloïdaux, avant d'appliquer cette technique à des eaux naturelles particulièrement riches en matière organique (Sivry et al., 2006).

Les éléments choisis sont représentatifs d'une large gamme de propriétés de complexation : Cu, Zn, Cd, Pb, Sr, La, Th et U. Les traceurs sont ajoutés à une solution d'acides humiques colloïdaux avant ultrafiltration à 5 kDa après 1 heure, 1 jour et 1 semaine d'interaction. L'évolution des rapports isotopiques dans les filtrats en fonction du temps (Figure 4) met en évidence 2 points essentiels : i) les rapports isotopiques dans les premiers filtrats sont très proches de ceux obtenus après établissement de l'équilibre isotopique. Cela se traduit quantitativement par plus de 90% d'éléments en position échangeable très rapidement (≤ 1 h), quel que soit l'élément. Ce résultat est important, car il permet, lors de filtrations d'échantillons naturels « spikés », d'interpréter les données sans qu'elles ne soient perturbées par les mécanismes d'échange avec la matière organique colloïdale. ii) Le retour à l'équilibre isotopique s'effectue en environ 150 h, quel que soit l'élément et la force avec laquelle il est lié aux A.H. (e.g. $\log (K_{Sr-Hu}) \sim 2$, Dupré et al., 1999 ; $\log (K_{Th-Hu}) = 6,90$, Viers et al., 1997 et $\log (K_{U-Hu}) = 6,16$, Czerwinski et al., 1994). Nous proposons d'interpréter ce lent retour à l'équilibre isotopique soit en considérant les A.H. comme des polymères organiques dont la structure peut évoluer avec le temps, modifiant l'accessibilité des sites d'échanges, soit en les considérant comme un gel organique au sein duquel des phénomènes de diffusion intramoléculaire peuvent contrôler les processus d'échanges des éléments traces (Sivry et al., 2006).

Ces résultats ont ensuite été comparés à des CEI multi-élémentaires réalisées sur des eaux naturelles particulièrement riches en colloïdes organiques. Ces résultats traduisent des variations de compositions isotopiques proches du cas des acides humiques. Cependant, la méconnaissance actuelle des propriétés d'échanges isotopiques des oxy-hydroxydes de fer et des argiles, ne permet pas de préciser si les variations observées sont dues à ces phases : la même approche expérimentale sur des colloïdes inorganiques tels que les oxydes, hydroxydes

de fer et les argiles doit permettre de déterminer si, pour un sol ou une rivière donnée, la mobilité des éléments traces est contrôlée principalement par la matière organique ou inorganique, et de quantifier la part respective de chacun.

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Journal of Geochemical Exploration 88 (2006) 144–147

**JOURNAL OF
GEOCHEMICAL
EXPLORATION**
www.elsevier.com/locate/jgeoexp

Study of exchangeable metal on colloidal humic acids and particulate matter by coupling ultrafiltration and isotopic tracers: Application to natural waters

Y. Sivry*, J. Riotte, B. Dupré

LMTG-UMR 5563 UR 154 CNRS Université Paul Sabatier IRD Observatoire Midi-Pyrénées-14, avenue Edouard Belin-31400 Toulouse, France

Received 1 April 2005; accepted 19 August 2005

Available online 15 December 2005

Abstract

A new method is proposed to characterize the complexation properties of colloids and metal colloid interactions in natural waters. Based on the association of ultrafiltration with isotopic tracing, this method could quantify the pool of elements in an exchangeable position and also address the kinetic aspects of these exchanges. Basically, it consists of the comparison of isotopic compositions between the bulk sample and a succession of filtrates through time. Exchanges between colloidal humic acids (HA) and metals were first characterized, before applying such manipulations on natural waters. A few elements, representative of a wide range of complexation properties, were chosen: Cu, Zn, Cd, Pb, Sr, Nd, Ni, Th and U. In the case of humic acids, very small (less than 10% of isotopes), but significant isotopic shifts were observed compared to the isotopic equilibrium. It means that more than 90% of the isotopes were exchanged just after addition of isotopic tracers. Experiments on natural organic-rich waters (Mengong and Nyong streams) indicate isotopic composition variations close to those of humic acids. On the contrary, ultrafiltration performed on the total Sanaga River water (including suspended matter "SM") shows an important isotopic shift between the filtered and unfiltered solutions. It means that in the case of the Sanaga River, a significant part of the chemical elements did not exchange. © 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Exchangeable elements; Colloids; Humic acids; Ultrafiltration; Isotopic tracers

1. Introduction

Understanding metal behaviour in aquatic environment, especially in terms of mobility and metal toxicity, implies to identify the speciation of elements. It is indeed essential to quantify their distribution in the different phases of the solution (i.e., dissolved phase, colloids, and particles).

Complexation properties of colloids and metal–colloid interactions in natural waters are currently determined

by various techniques, among others, potentiometric and conductimetric titrations (Ephraïm et al., 1995; Riggle and Von Wandruszka, 2002). Site density may be determined with ion-exchange resins (Köhler, 1992), whereas the acidic functional groups of colloids are characterised by acid–base titrations and by complexation reactions (Lubal et al., 1998; Fukushima et al., 1995, 1996). HPLC-ICPMS coupling, or more recently, the association of X-ray micro-fluorescence (μ SXRF), micro-diffraction (μ SXRD) and micro-extended absorption (μ EXAFS) techniques were used to determine the structural form of elements in a heterogeneous medium at the micrometer scale (Manceau et al., 2002). Ultrafiltration techniques, which consist of

* Corresponding author. Tel.: +33 5 61 33 26 26; fax: +33 5 61 33 25 60.

E-mail address: sivry@lmtg.obs-mip.fr (Y. Sivry).

passing a solution through very small pore size membranes, are the most convenient techniques to separate colloids. The comparison between metal contents in unfiltered and filtered solutions determines the amounts of metals associated to particles and indirectly gives some indications on element speciation and stability constants between colloids and metals (Viers et al., 1997; Dupré et al., 1999).

However, neither the pool of elements in an exchangeable position nor the kinetics of exchange can be quantified by any of these methods. The purpose of the present work is to associate both ultrafiltration and isotopic tracing techniques, in order to bring new information on the complexation properties of colloids and also suspended matter.

2. Analytical methods

Preliminary specific studies were carried out to check if there is a real isotopic exchange in a simple experimental case with few unknown parameters. The exchanges between colloidal humic acids (HA) and a few metals with a rather wide range of complexation properties (Cu, Zn, Cd, Pb, Sr, Nd, Ni, Th and U) were first examined before application of this technique to the natural waters. The kinetic aspect of these exchanges was also tested with successive ultrafiltrations through time.

The humic acids used in this study, from the “Acros Organics” company, are dehydrated sodium salts. Prior to experiments, the humic acids are cleaned, on one hand, to separate them from the others organic compounds (humins, fulvic acids) and minerals (mainly clays), and on the other hand, to purify them by removing unwanted chemical elements. Separation and purification procedures are from Chorover et al. (1999) and Anđelković et al. (2002), respectively. This method is

essentially based on the solubility differences of humic compounds as a function of pH. The various fractions are separated by centrifugation.

After purification, a solution containing metals with a natural isotopic composition is added to the dissolved humic acids, to reach a metal content (Cd, Cu, Zn, Pb, Nd, Ni, Th, U and Sr) of about $10 \mu\text{g l}^{-1}$. The mixture is put aside for 10 days until equilibration; then a solution of isotopic tracers or “spikes” is added to the initial solution. This mixture is then ultrafiltered through 5-kDa and 100-kDa pore size membranes at different time steps ($\approx 1 \text{ h}$, 1 day and 1 week) (Fig. 1).

Element contents and isotopic ratios are measured by ICP-MS (Elan 6000) in the non-filtered solution and in each filtrate. Concentrations in major elements are determined by HPLC and by atomic absorption. The pH is measured, and also the dissolved organic carbon (DOC) on a Shimadzu ^{TOC}5000.

The ultrafiltration and isotopic tracing method was applied to a few natural waters from Cameroon: the Mengong stream and the Nyong River, particularly enriched in DOC, and the Sanaga River, mostly rich in carbonates. The analytical procedure was the same as for the humic acids. According to the measured normal isotopic composition and metal concentrations in these natural waters, known amounts of isotopic tracers were added. Ultrafiltrations were performed with a membrane pore size of 1 kDa.

3. Results

The evolution of the isotopic ratios with time (Fig. 2) indicates three important results:

- The isotopic composition in the first filtrate differs, whatever the metal, from that in the non-filtered solution (which represents the isotopic equilibrium)

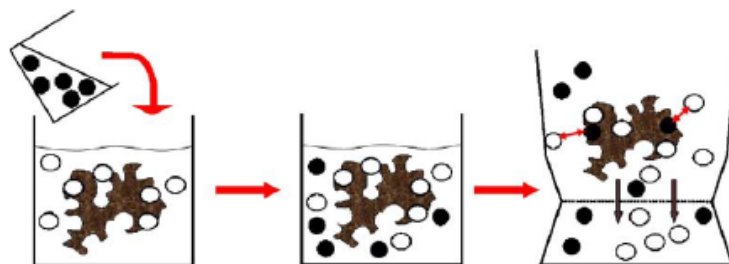


Fig. 1. The isotopic tracing consists of adding to a natural solution a known amount of dissolved elements characterized by isotopic abundances very different from the natural abundances. The natural element (white circles) could be present in an exchangeable (e.g., free ion) form or in a non-exchangeable form (e.g., in the crystal lattice of a mineral). The element added in the solution (black circles) with an abnormal isotopic composition (“spike”) is present only in an exchangeable form. Isotopic ratios (black/white) are different before (black/white 5/7) and after (red/blue 3/4) the ultrafiltration, showing the isotopic exchange. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

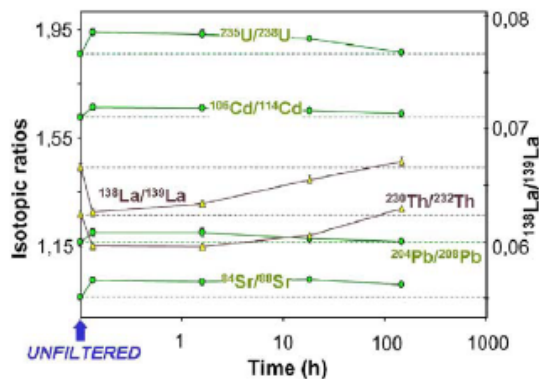


Fig. 2. Evolution of the isotopic compositions through time for the purified humic acids, with a 100-kDa pore size membrane. The 5-kDa ones give the same results. The isotopic ratio reported as “unfiltered” corresponds to the non-filtered solution, the dotted line represent the isotopic equilibrium.

- A kinetic homogenization occurs: the return to the isotopic equilibrium takes place within the same time, about 150 h, whatever the metal;
- Two behaviours are observed: isotopic ratios of U, Cd, Pb and Sr shift first towards the spike isotopic composition before tending to the equilibrium value, whereas isotopic ratios of La and Th shift first towards the natural isotopic composition before tending to the equilibrium value.

However, the main result of this experiment is deduced from the calculation of the proportion of the main natural isotope: the isotopic shift observed during the filtration represents less than 10% of the isotope, except for the Lanthanum ($\approx 15\%$ of isotopes). It means that more than 90% of isotopes are exchanged just after addition of isotopic tracers and before the first filtration step.

4. Discussion

Very small but significant isotopic shifts were observed compared to the isotopic equilibrium. Several mechanisms can be proposed to explain these variations, especially the excess of enriched isotope in the first filtrate in regard to the initial solution, for U, Cd, Pb, Sr and the opposite behaviour for La and Th.

The first mechanism may be related to kinetic processes. If the duration of exchange between the solution and the complexed site is longer than the duration of the experiment, the isotopic homogenization has not occurred yet. Part of the elements will not be complexed and will stay in the filtered solution. It has to be noticed that the isotopic shift is observed for elements only slightly complexed with humic substances, e.g., Sr

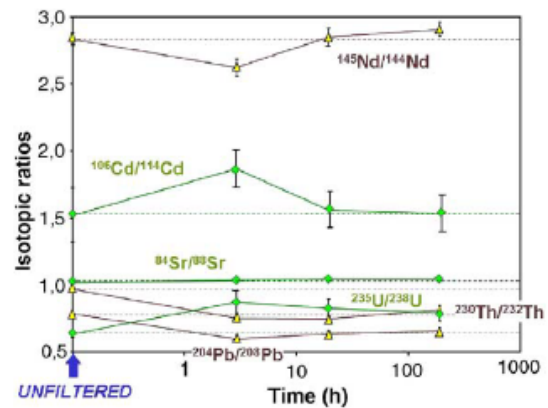


Fig. 3. Evolution of the isotopic compositions through time for the Mengong steam, with a 1-kDa pore size membrane. The results on the Nyong are similar. The isotopic ratio reported as “unfiltered” corresponds to the non-filtered solution, the dotted line represent the isotopic equilibrium.

($\log(K_{\text{Sr-Hu}}) \sim 2$, Duprè et al., 1999), as well as for strongly complexed elements, such as U and Th ($\log(K_{\text{Th-Hu}}) \sim 6.90$, Viers et al., 1997, and $\log(K_{\text{U-Hu}}) \sim 6.16$, Czerwinski et al., 1994).

Then, it is difficult to involve kinetic processes. Moreover, the only exchange mechanism cannot explain the behaviour of La and Th, which isotopic compositions indicate a relative enrichment in the natural isotopic composition before reaching the isotopic equilibrium. It is proposed that the chemical elements of the isotopic tracers first fix themselves on the largest particles, before a redistribution on all sizes of particles. Inversely, the behaviour of U, Cd, Pb and Sr could be explained by a first adsorption of the isotopic tracer on the smallest molecules.

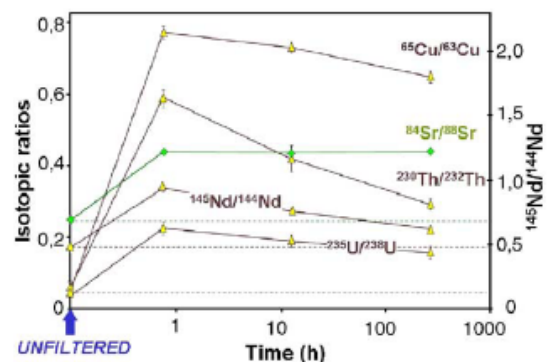


Fig. 4. Evolution of the isotopic compositions through time for the Sanaga River, with a 1-kDa pore size membrane. The isotopic ratio reported as “unfiltered” corresponds to the non-filtered solution, the dotted line represents the isotopic equilibrium.

An alternative explanation of these variations would involve a time evolution of the molecule structures or the diffusion of elements in colloids. These two processes could explain the results observed. Further experiments will help to check these hypotheses and determine the part of each mechanism of the metal complexation on HA.

Experiments on the Mengong stream (Fig. 3) and the Nyong River indicate shifts in isotopic compositions which are similar to those obtained for humic acids. The exchange is also nearly complete just after addition of the isotopic tracers. However, thorium, neodymium and lead present an isotopic shift similar to those of La and Th in the experiment on humic acids, but much more marked. As these surface waters contain a significant amount of iron ($\approx 2 \mu\text{mol l}^{-1}$ in the $<0.2 \mu\text{m}$ phase) and as 50% of iron occurs as oxides in the suspended matter (Olivié-Lauquet et al., 1999), one cannot exclude an influence of iron on the trace-metal transport. Then, the role of inorganic colloids (iron oxides or clays) in these waters may not be negligible.

Whereas Mengong and Nyong experiments were performed on the dissolved fraction ($<0.2 \mu\text{m}$), the total Sanaga River sample (including suspended matter, SM) was ultrafiltered. An important isotopic shift is observed between the filtered and the unfiltered solutions (Fig. 4). In this case, all the elements have the same behaviour: the isotopic ratios shift towards the spike isotopic composition. This means that in the case of the Sanaga River, the isotopes were not exchanged as quickly as for the humic acids. Moreover, the isotopic equilibrium shift remains constant for Sr during the whole experiment, indicating that there is no exchange between solution and SM after 1 h. Inversely, U, Th, Nd and Cu isotopic shifts decrease significantly with time, indicating an exchange between the dissolved and the particulate matter. In this latter case, an isotopic re-equilibration seems to take place (e.g., 20% of Nd tracers were exchanged at the beginning of the experiment and 50% at the end).

5. Conclusion

A study using a combination of both ultrafiltration and isotopic tracers was developed, in order to highlight exchangeable properties of metals onto humic acid

colloids. Experiments on the organic-rich river waters give coherent results compared to those of humic acids. Little differences observed could be explained by the presence of iron oxy-hydroxides in these fresh waters. The use of this technique led to the detection and quantification of the exchangeable part of the particulate pool, with a kinetic effect for some elements such as Th, Nd and Cu.

References

- Andelković, T., Andelković, D., Perović, J., Purenović, M., Polić, P., 2002. Decrease of oxygen interference on humic acid structure alteration during isolation. *Phys. Chem. Technol.* 2 (3), 163–171.
- Chorover, J., Amistadi, M.K., Burgos, W.D., Hatcher, P.G., 1999. Quinoline sorption on kaolinite humic acid complexes. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 63, 850–857.
- Czerwinski, K.R., Buckau, G., Scherbaum, F., Kim, J.I., 1994. Complexation of the uranyl ion with aquatic humic acid. *Radiochim. Acta* 65, 111–119.
- Dupré, B., Viers, J., Dandurand, J.-L., Polvé, M., Bénézeth, P., Verrier, P., Braun, J.-J., 1999. Major and trace elements associated with colloids in organic-rich river waters: ultrafiltration of natural and spiked solutions. *Chem. Geol.* 160, 63–80.
- Ephraim, J.H., Petterson, C., Nordén, M., Allart, B., 1995. Potentiometric titrations of humic substances: do ionic strength effects depend on the molecular weight? *Environ. Sci. Technol.* 29, 622–628.
- Fukushima, M., Tanaka, S., Hasebe, K., Taga, M., Nakamura, H., 1995. Interpretation of the acid–base equilibrium of humic acid by a continuous pK distribution and electrostatic model. *Anal. Chim. Acta* 302, 365–373.
- Fukushima, M., Tanaka, S., Nakamura, H., Ito, S., 1996. Acid base characterization of molecular weight fractionated humic acid. *Talanta* 43, 383–390.
- Köhler, S., 1992. Quantifying the role of natural organic acids on pH and buffering in Swedish surface waters, Thèse de l'Université des Sciences Agricoles suédoise. 64 pp.
- Lubal, P., Široký, D., Fetsch, D.D., Havel, J., 1998. The acidobasic complexation properties of humic acids, Study of complexation of Czech humic acids with metal ions. *Talanta* 47, 401–412.
- Manceau, A., Lanson, B., Drits, V.A., 2002. Structure of heavy metal sorbed birnessite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 2639–2663.
- Olivié-Lauquet, G., Allard, T., Bertaux, J., Müller, J.-P., 1999. Crystal chemistry of suspended matter in a tropical hydrosystem, Nyong basin (Cameroon, Africa). *Chem. Geol.* 170, 113–131.
- Riggle, J., Von Wandruszka, R., 2002. Conductimetric characterization of dissolved humic materials. *Talanta* 57, 519–526.
- Viers, J., Dupré, B., Polvé, M., Schott, J., Dandurand, J.-L., Braun, J.-J., 1997. Chemical weathering in the drainage basin of a tropical watershed (Nsimi-Zoetele site, Cameroon): comparison between organic-poor and organic-rich waters. *Chem. Geol.* 140, 181–206.

Partie III

Utilisation des Isotopes du Zn comme traceurs de source de contamination

Pourquoi s'intéresser au Zn

Depuis une décennie le développement de la spectrométrie de masse à haute résolution, a révélé que les isotopes stables de masses intermédiaires à lourdes étaient fractionnés dans le milieu naturel. De la même façon que pour les éléments légers tels que C, O, N... une légère différence de masse entre les isotopes d'un élément lourd entraîne une légère différence de comportement au cours des processus physiques et des réactions biogéochimiques. Ce fractionnement isotopique peut être thermodynamique (fractionnement à l'équilibre) ou induit par la vitesse de réaction (fractionnement cinétique). Ces observations ont ouvert un vaste champ d'investigation, car ces fractionnements isotopiques permettent d'étudier les cycles biogéochimiques des éléments de masse intermédiaire à lourde dont un certain nombre sont essentiels pour les organismes vivants (Cu, Zn...).

Le zinc

Le zinc (Zn, numéro atomique 30) est classé dans les métaux de transition, bien qu'il ait une couche électronique d pleine. Sa concentration moyenne dans la croûte continentale de surface est de 71 µg/g (Taylor et McLennan, 1995). Le Zn a cinq isotopes stables, ⁶⁴Zn, ⁶⁶Zn, ⁶⁷Zn, ⁶⁸Zn et ⁷⁰Zn, dont les abondances naturelles moyennes sont de 48.63, 27.90, 4.10, 18.75 et 0.62%, respectivement (Rosman et Taylor, 1998). En conséquence, la masse atomique moyenne relative du Zn est de 65.37777 (22). Dans l'environnement naturel, le Zn est présent essentiellement à l'état d'oxydation +II. Ses sources principales dans la géosphère sont la sphalérite (ZnS) et la smithsonite (ZnCO₃), tous deux utilisés comme minerais de Zn. En tant qu'élément trace, Zn est un nutriment essentiel pour la plupart des organismes vivant et joue un rôle important dans de nombreux processus biologiques. C'est un élément constitutif de six classes d'enzymes et de la majorité des protéines de régulation (Berg et Shi, 1996). Par ailleurs, Zn est le second métal de transition le plus abondant dans l'eau de mer, avec des concentrations atteignant 15 nmol/L dans l'océan profond et inférieures à 1 nmol/L dans l'océan de surface. Cette observation est reliée à son utilisation lors de la biosynthèse du phytoplancton. Les concentrations en Zn dans le cytoplasme des cellules varient de quelques pg/g à quelques dizaines de µg/g (Outten et O'Halloran, 2001) et il est, après le fer, le plus abondant métal de transition dans le corps humain.

Analyses isotopiques du zinc

Les premières tentatives de mesure des compositions isotopiques naturelles du Zn datent d'il y a 50 ans environ (Blix, 1957) et la précision analytique limitée (≈ 1-2 ‰) de la Spectrométrie de Masse à Thermo-Ionisation (TIMS) était insuffisante pour détecter des variations naturelles (Rosman, 1972). Avec le récent développement des ICP-MS Multi-Collection (MC-ICP-MS), la précision sur la mesure des rapports isotopiques des métaux de

transition en général (Albarède, 2004a; Albarède et al., 2004; Halliday, 1994; Halliday, 1998; Halliday et al., 1995; Johnson et al., 2004; Rehkämper et al., 2001; Viers et Wassuerburg, 2004) et du Zn en particulier (Albarède, 2004b; Archer et Vance, 2004; Chapman, 2006; Maréchal et Albarède, 2002; Maréchal, 2000; Maréchal, 2002; Maréchal et al., 1999) a été améliorée d'un ordre de grandeur environ, atteignant des niveaux de l'ordre de 0.05 ‰ (Maréchal et al., 1999). Les MC-ICP-MS combinent les avantages de l'ICP en tant que source d'ionisation performante avec de plus une excellente précision (utilisation d'une rangée de collecteurs de types cages de Faraday pour la mesure simultanée de l'intensité des faisceaux ioniques de tous les isotopes impliqués). Ceci a ouvert un nouveau champ d'exploration des variations naturelles de la composition isotopique du Zn (Cloquet et al., 2008).

$\delta^{66}\text{Zn}$ dans l'environnement

La participation active du Zn à de nombreuses réactions biologiques et chimiques confère à cet élément un intérêt particulier en tant que traceur des processus biogéochimiques et chimiques (Figure III.1). Maréchal (2000) a d'abord utilisé les variations isotopiques du Zn en milieu marin. Pichat et al. (2003) ont reporté des valeurs de $\delta^{66}\text{Zn}$ allant de +0.31‰ à +1.34‰ dans des carbonates des fonds marins et Bermin et al. (2006) ont récemment mesuré des valeurs de $\delta^{66}\text{Zn} = +0.35 \pm 0.08\text{‰}$ dans une colonne d'eau de mer. Cela suggère que les isotopes du Zn peuvent être utilisés pour identifier son rôle en tant que micronutriment dans les océans (Vance et al., 2006). Des expériences menées par Pokrovsky et al. (2005) ont montré un fractionnement isotopique mineur ($\pm 0.2\text{‰}$) lors de l'adsorption du Zn sur des oxyhydroxydes et oxydes anhydres, dans des conditions abiotiques.

Au niveau continental, des analyses ont été réalisées sur des roches et des matériaux dérivés du manteau (Ben Othman et al., 2006; Ben Othman et al., 2001; Ben Othman et al., 2003), des échantillons de minerais (Sonke et al., 2007; Sonke et al., 2008; Wilkinson et al., 2005) et des sulfures volcaniques (VHMS; Mason et al., 2005) ont donné des valeurs de $\delta^{66}\text{Zn}$ couvrant une large gamme : de - 0.43‰ à +1.33‰ (Cloquet et al., 2006, et références incluses).

Les processus biologiques peuvent eux aussi induire un fractionnement entre les isotopes du Zn. Par exemple, (Zhu et al., 2002) ont reporté un fractionnement de +1.1‰ pour le Zn des protéines synthétisées par des levures par rapport au $\delta^{66}\text{Zn}$ de la solution de micronutriment. Gelabert et al. (2006) ont démontré que l'incorporation irréversible du Zn dans des cellules de diatomées cultivées (*Thalassiosira weissflogii*) induit un enrichissement en isotopes lourds ($\Delta^{66}\text{Zn}_{\text{solid-solution}} = +0.3-0.4\text{‰}$, relativement au milieu de croissance. Weiss et al. (2007) ont reporté de larges variations de $\delta^{66}\text{Zn}$ dans des carottes de tourbières (jusqu'à 1.05‰), partiellement reliées au cycle biologique du Zn dans la tourbe.

Les premières études biogéochimiques ont révélé que le plus fort fractionnement isotopique du Zn était observé dans les plantes et les arbres (Viers et al., 2007; Weiss et al., 2005) avec des différences de $\delta^{66}\text{Zn}$ jusqu'à 1.6 ‰ entre la pousse et la feuille d'un palmier

(Viers et al., 2007). Le travail précurseur réalisé par (Weiss et al., 2005) a fourni la première preuve concluante que le prélèvement de Zn par les plantes est une source importante de variations isotopiques lors de son cycle biogéochimique. Il a aussi permis de mieux cerner les mécanismes fondamentaux de fractionnement du Zn lors de son incorporation et de son transport au sein des plantes.

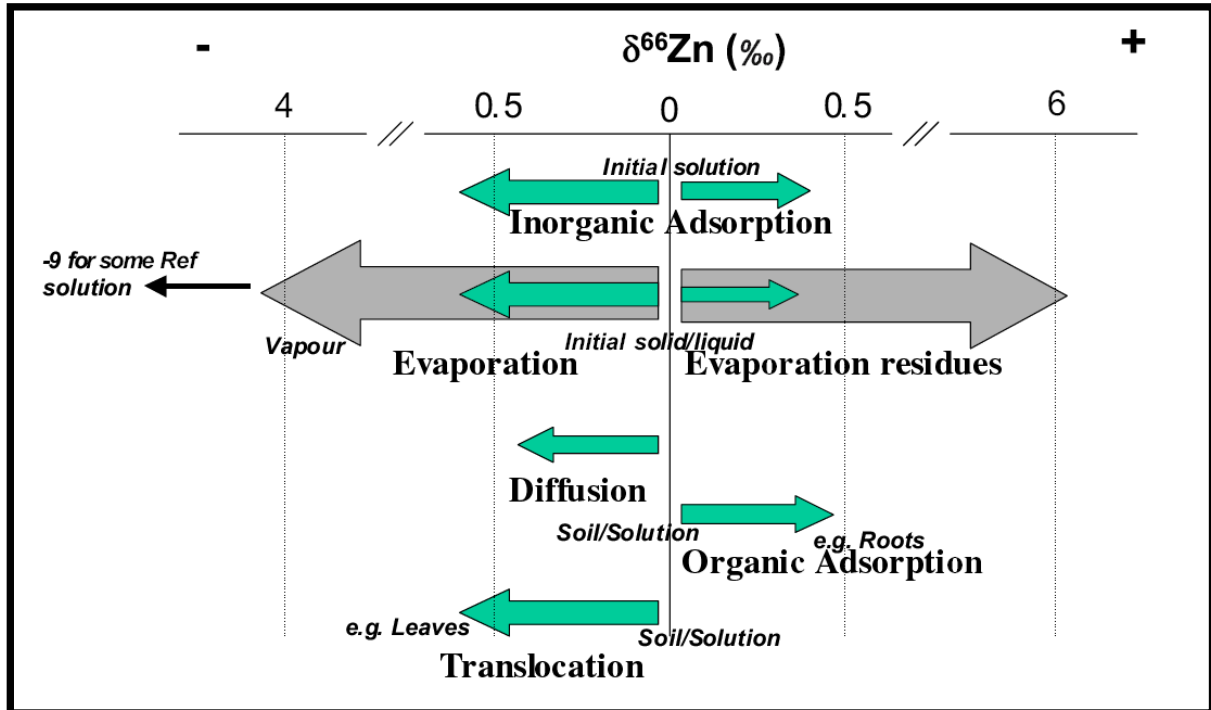


Figure III.1 : Principaux processus induisant un fractionnement isotopique du Zn. La longueur des flèches indique la gamme des $\delta^{66}\text{Zn}$ observés, comme approximation du degré de fractionnement des isotopes du Zn. Dans le cas de l'évaporation, les grandes flèches indiquent les matériaux extraterrestres, tandis que les petites flèches indiquent les procédés anthropogéniques de traitement des minerais. La solution standard de référence ayant une composition isotopique extrême, probablement due à un processus d'évaporation, est exclue de la figure. D'après Cloquet et al. (2008).

$\delta^{66}\text{Zn}$ anthropogénique

Si de nombreuses études sont consacrées aux isotopes du Zn lors de son cycle biogéochimique naturel, peu d'entre elles traitent de leur utilisation pour tracer les contaminations anthropogéniques : bien que des variations significatives de $\delta^{66}\text{Zn}$ aient été reportées dans des lichens épiphytiques et des échantillons d'aérosols près de zones urbaines (Cloquet et al., 2006), l'absence de variations systématiques n'a pas permis de distinguer les différentes sources de contamination. Dolgoplova et al. (2006) ont aussi mesuré $\delta^{66}\text{Zn}$ dans des lichens proches d'une zone minière et industrielle, avec des signatures isotopiques du Zn allant jusqu'à +1.40‰, plus lourdes que celles de la roche mère locale. Weiss et al. (2007) ont utilisé les signatures isotopiques du Zn dans les couches de surface d'une tourbe affectées par une contamination atmosphérique pour estimer la probable signature des sources (site minier, $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} = +0.32 \pm 0.18\text{‰}$, 2SD) et raffinerie du Zn ($\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} = +0.66 \pm 0.16\text{‰}$, 2SD). Ces

valeurs sont « lourdes », comparées aux valeurs négatives de $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ mesurées par Mattielli et al. (2006) dans les particules aériennes d'une raffinerie de Zn (de $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} = -0.02$ à -0.52%). Les matières en suspension (MES) ainsi que les sédiments des rivières et des lacs sont des compartiments essentiels à la compréhension du transport et de l'accumulation d'une pollution dans les hydrosystèmes. Pour l'instant, peu d'étude traitent de ces compartiments (Petit et al., 2007; Sivry et al., 2006).

Dans cette troisième partie, nous essaierons de mieux comprendre et d'évaluer l'impact de l'activité métallurgique sur le fractionnement isotopique du Zn, ainsi que de déterminer le potentiel des isotopes du Zn comme traceurs de source de contamination. Nous étudierons pour cela deux systèmes différents : le bassin versant du Lot amont (site industriel de Viviez-Decazeville, France) et les étangs de zones marécageuses (tourbières) de la réserve de Maatheide (site industriel de Kempen, Belgique).

Chapitre III.1
Analyse isotopique du Zn :
méthodologie

Les progrès importants réalisés ces dernières années en spectrométrie de masse, en particulier les MC-ICP-MS (meilleures limites de détection et reproductibilité des appareils de mesure, analyses multi-élémentaires...) ont conduit à des résultats analytiques de plus en plus fiables et des limites de détections de plus en plus faibles. Cette évolution s'est accompagnée aussi de la nécessité d'un soin et d'une rigueur accrus tant au niveau des différentes étapes d'échantillonnage qu'au niveau de l'environnement analytique et des manipulations des échantillons en laboratoire. En effet, le dosage et l'analyse isotopique des ETM, avec des concentrations de l'ordre de quelque ng.L^{-1} , nécessitent une prise de précautions particulières pour la préservation des échantillons de toute contamination extérieure. Aussi, les contraintes sont elles importantes dans le choix et la préparation du matériel et des réactifs utilisés et un certain nombre de tests (e.g. blancs d'analyses, blancs d'échantillonnage, solutions standard certifiées) permettent de vérifier la qualité et la justesse des différents dosages.

III.1.1/ Chimie

Les manipulations et les dosages en laboratoire se sont déroulés en salle blanche « classe 10000 ».

Le flaconnage utilisé au cours des préparations de réactifs et des dosages des ETM (flacons divers, embouts de pipettes, bombes de digestion...) est en polypropylène, polycarbonate ou téflon, matériaux résistant aux acides et minimisant toutes réactions d'adsorption ou désorption de métaux au niveau des parois. Le flaconnage a été lavé par lessivage acide (HCl 1N à froid pour le polypropylène et le polycarbonate et HNO₃ bi-distillé à 120°C pour le téflon). Les produits chimiques de qualité « ultrapure » et « suprapure » ont été préférentiellement utilisés. Les pesées de la fraction solide ont été effectuées à l'aide d'une balance Sartorius® MC 210 S possédant une précision au 1/100 de mg et répondant à la norme ISO 9001. Les attaques et évaporations ont été réalisées dans des caissons en surpression certifiés « classe 100 ». Les séparations chimiques du Zn sur colonnes chromatographiques ont été réalisées sous hotte à flux laminaire.

III.1.2/ Séparation chimique du Zn sur colonnes

La séparation chimique du Zn est réalisée avec une résine échangeuse d'anions Biorad AG 1-X8 suivant la séquence d'élution décrite par Wombacher et al. (2003). Celle-ci permet de séparer Ag, Zn and Cd de la matrice des échantillons. Pour six échantillons d'eau de rivière, nous avons dupliqué la séparation chimique du Zn, en utilisant cette fois une résine AG-MP-1 selon la séquence d'élution décrite par Maréchal et al. (1999) (Tableau III.1.1).

Tableau III.I.1 : Séquences d'éluion du zinc sur des résines de type AG-MP-1 et AG-1-X8, d'après Maréchal et al. (1999) et Wombacher et al. (2003), respectivement.

	Protocole AG-MP-1	Protocole AG-1-X8
Colonne	BioRad polypropylene, 10 ml	BioRad polypropylene, 10 ml
Volume résine	1,6 mL	2 ml
Type résine	AG MP-1 (100-200 mesh, chloride form) (150-75 µm)	AG 1 X8 (100-200 mesh, chloride form) (150-75 µm)
Lavage	10 mL MilliQ 7 mL 0,5 N HNO ₃ 2 mL MilliQ 7 mL 0,5 N HNO ₃ 2 mL MilliQ 7 mL 0,5 N HNO ₃ 2 mL MilliQ	10 ml 1 or 2N HNO ₃ 2 ml MilliQ 10 ml 8N HCl 10 ml 0.5N HCl
Conditionnement	6 mL 7 N HCL + 0,001% H ₂ O ₂	10 mL 3 M HCl
Chargement et Elution		
Chargement échantillon	1 mL 7 N HCL + 0,001% H ₂ O ₂	10-12 ml 3N HCl
Elution matrice	10 mL 7 N HCL + 0,001% H ₂ O ₂	30 mL 0.5 M HCl 10 mL 1.0 M HCl 10 mL 2.0 M HCl
	<i>Elution Cu</i>	<i>Elution Ag</i>
	20 mL 7 N HCL + 0,001% H ₂ O ₂	12 mL 8.0 M HCl
	<i>Elution Fe</i>	<i>Etape lavage</i>
	10 mL 2 N HCL + 0,001% H ₂ O ₂	2 mL 0.5 M HNO ₃ -0.1 M HBr
	<i>Etape lavage</i>	Elution Zn
	2 mL 0,5 N HNO ₃	10 mL 0.5 M HNO ₃ -0.1 M HBr
	Elution Zn	<i>Elution Cd</i>
	8 mL 0,5 N HNO ₃	12 mL 2.0 M HNO ₃

Le chargement des colonnes a été limité à 50% de la capacité d'échange des résines anioniques, afin d'éviter un risque de saturation des sites qui induirait un fractionnement du Zn lors de son élution. Le rendement des colonnes a été mesuré égal à 100±10% et le fractionnement du à la résine anionique a été mesuré inférieur à 0.02‰ par Maréchal et Albarède, (2002), ce qui est équivalent à l'incertitude analytique. La fraction de Zn est éluee avec un mélange HNO₃-HBr(1978) pour la résine AG-1-X8 et avec HNO₃ seul pour la résine AG-MP-1. Après chaque séparation chimique, la fraction de Zn est évaporée puis reprise dans HNO₃ bi-distillé, trois fois, pour éliminer Br et Cl des échantillons. Ceux-ci sont finalement

repris dans 500-2500 μL de HNO_3 0.37N et spikés avec Cu NIST SRM 976, afin d'obtenir des teneurs finales en Zn et Cu égales à 600 ng.g^{-1} . Les blancs totaux incluant l'attaque acide et la séparation chimique sur colonne chromatographique sont de 10 à 30 ng pour Zn, ce qui est négligeable (<1%) au regard de la quantité totale de Zn attaquée, supérieure à 1000 ng. L'analyse isotopique de Zn a été répétée 3 à 4 fois au cours de 2 séances analytiques différentes, pour les échantillons de sédiments, de sols, d'eaux et de minerais. Les échantillons de terrils ont été analysés deux fois.

III.1.3/ Méthodes analytiques

Analyses des concentrations

Les concentrations en éléments traces ont été déterminées avec une ICP-MS quadrupolaire Perkin-Elmer SCIEX Elan 6000 au LMTG, avec une limite de détection inférieure à $0.4 \mu\text{g/L}$ et une précision externe de $\pm 5\%$. Un standard interne d'In et de Re a été utilisé pour corriger du biais de masse instrumental et un standard externe pour quantifier les teneurs (Brenner et Taylor, 1992; Evans et Giglio, 1993).

Analyses isotopiques

La spectrométrie de masse par thermo-ionisation (TIMS) a longtemps été la méthode de prédilection pour effectuer des mesures précises de composition isotopique en sciences de la Terre. Dans le cas des sources solides, l'échantillon est déposé sur un filament, chauffé entre 1000°C et 2000°C pour permettre l'ionisation. Cette technique, très performante pour certains éléments tel que le Sr ou Nd, est cependant moins bien adaptée pour des éléments à haut potentiel de première ionisation ($> 7 \text{ eV}$).

L'apparition des spectromètres de masse couplés à une source plasma, équipés d'un filtre en énergie, d'un secteur magnétique et d'un système de multi-collection (MC-ICP-MS) a ouvert de nouveaux horizons pour les analyses isotopiques précises des éléments, depuis Li jusqu'à U (Halliday, 1998; Halliday et al., 1995). Le plasma d'Ar utilisé dans ce type d'appareil a l'avantage majeur de pouvoir ioniser tous les éléments possédant un potentiel de première ionisation inférieur à celui de Ar (16 eV). Pratiquement, les éléments ayant un potentiel de première ionisation inférieur à 10 eV vont être efficacement ionisés et peuvent être facilement analysables. La formation du faisceau d'ions induit un fort fractionnement de masse instrumental qu'il est nécessaire de quantifier et de corriger. Comme pour toute analyse isotopique, il est également nécessaire d'éliminer les interférences spectrales ou non spectrales pouvant être générées par des ions isobariques, des ions doublement chargés, des composés polyatomiques ou des charges différentes dans le faisceau ionique.

Les analyses isotopiques de Zn ont été réalisées avec un MC-ICP-MS Neptune Thermo-Finnigan au LMTG (Figure III.1.1).

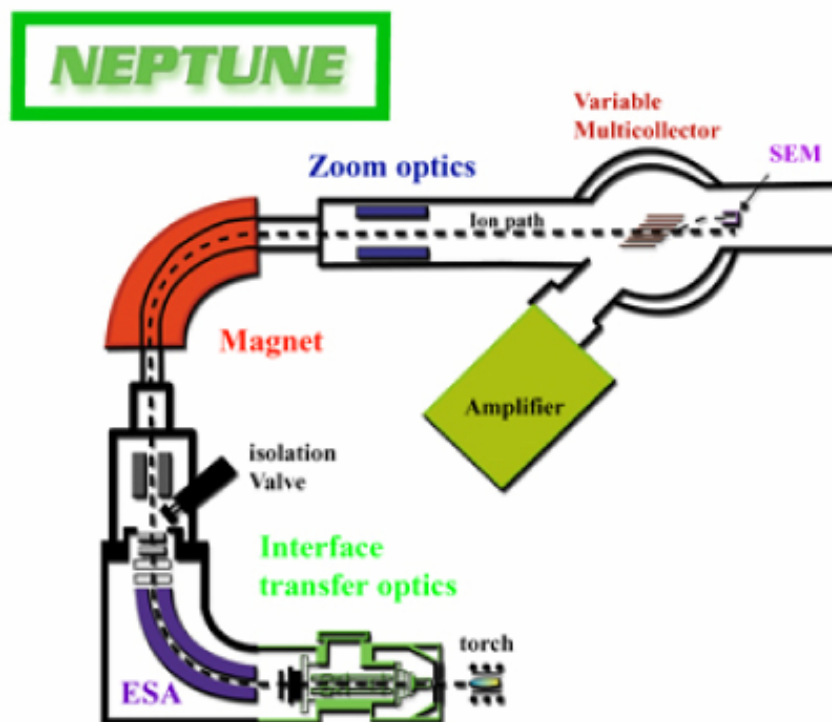


Figure III.I.1 : Coupe schématique de l'ICP-MS multi-collection Neptune.

Protocole

Les mesures de $^{62}\text{Ni}^+$, $^{63}\text{Cu}^+$, $^{64}\text{Zn}^+$, $^{65}\text{Cu}^+$, $^{66}\text{Zn}^+$, $^{67}\text{Zn}^+$ et $^{68}\text{Zn}^+$ ont été réalisées par multi-collection statique sur cages de Faraday. L'interface d'introduction était constituée d'un passeur automatique CETAC ASX-100, d'un nébuliseur micro-concentrique en téflon (ESI) avec un débit $\sim 50 \mu\text{L}/\text{min}$, couplé à une chambre cyclonique Scott et de cônes standards en Ni. Une calibration de la ligne de base et du gain est réalisée avant chaque session analytique. Le signal de ^{62}Ni est contrôlé pour corriger les éventuelles interférences isobariques de ^{64}Ni sur ^{64}Zn . Les échantillons sont encadrés par un standard-maison de Zn « $\text{JMC}_{\text{LMTG-1k}}$ ». Le standard de Zn Lyon « JMC 3-0749L », ainsi qu'un standard-maison de Zn fractionné « $\text{JMC}_{\text{LMTG-10k}}$ » sont analysés tous les 12 échantillons. Les standards servant à encadrer les échantillons sont eux aussi spikés à 600 ppb en NIST Cu 976. Les blancs instrumentaux sont mesurés après chaque échantillon et chaque standard, et soustraits automatiquement. Les blancs sont typiquement de 1 mV pour ^{64}Zn et 3 mV pour ^{63}Cu , c'est-à-dire négligeables comparés aux signaux des standards et des échantillons (7 V et 15 V pour ^{64}Zn et pour ^{63}Cu , respectivement).

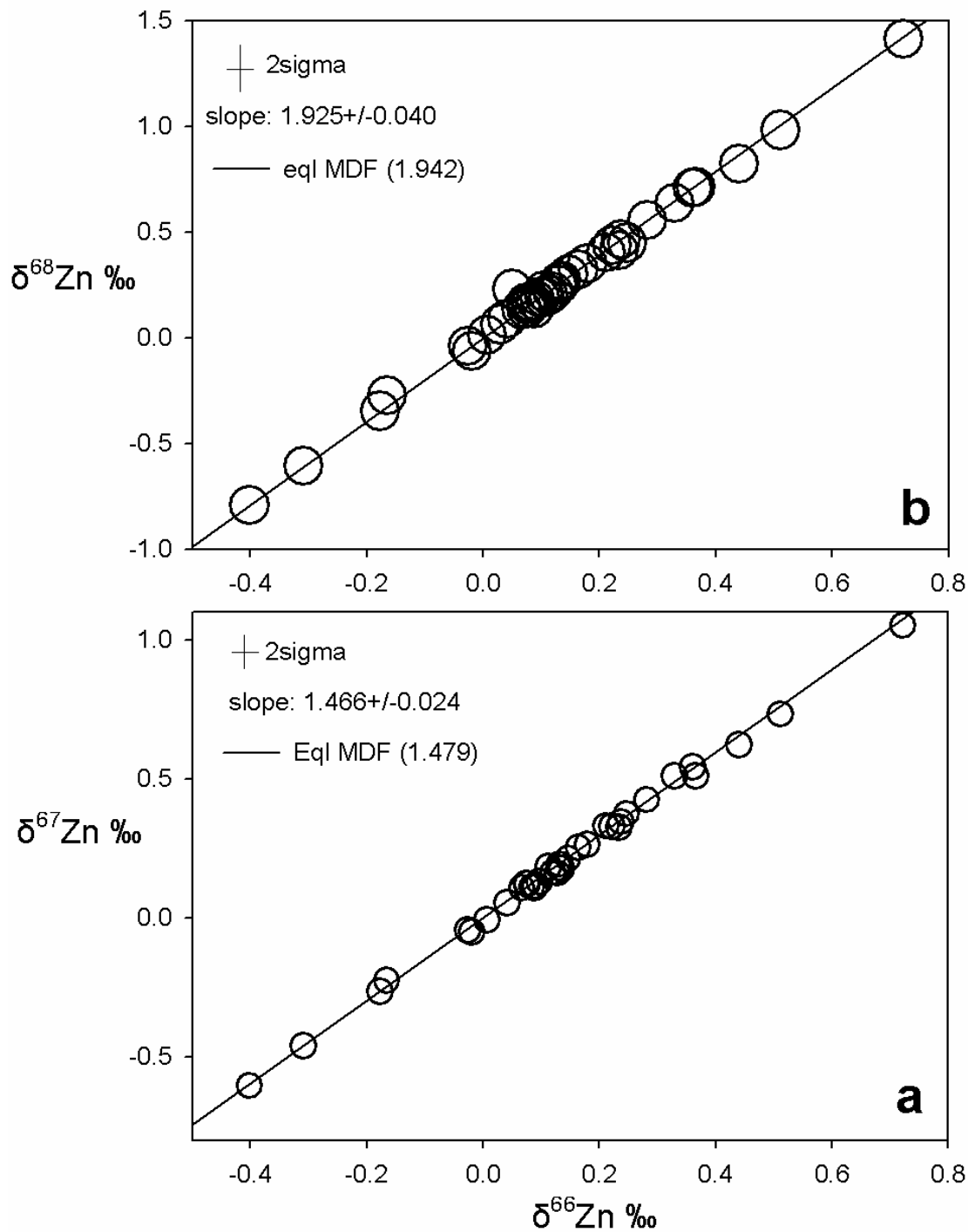
Les signatures isotopiques de Zn sont données dans cette étude suivant la notation “delta” pour le rapport $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ (Albarède, 2004). Elle est exprimée en ‰ et normalisée par rapport au standard «Lyon JMC 3-0749L Zn», avec *STD1* et *STD2* les standards qui encadrent l'échantillon :

$$\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} = \left[\frac{\left(\frac{^{66}\text{Zn}}{^{64}\text{Zn}} \right)_{\text{SAMPLE}}}{\left(\frac{\left(\frac{^{66}\text{Zn}}{^{64}\text{Zn}} \right)_{\text{STD1}} + \left(\frac{^{66}\text{Zn}}{^{64}\text{Zn}} \right)_{\text{STD2}}}{2} \right)} - 1 \right] \times 1000 \quad [\text{Equation III.1}]$$

Précision analytique et erreur

Biais de masse instrumental

Le biais de masse instrumental du Neptune du LMTG est ~2.0 et 2.8 ‰/uma pour Zn et Cu, respectivement. Au cours d'une session analytique (~24 h) la dérive de ce biais est typiquement <1‰. Le biais de masse est corrigé au cours de cette étude en utilisant un standard interne de Cu et une loi exponentielle. Un simple bracketing et une loi de puissance ont aussi été testés pour corriger le biais de masse, mais ces méthodes aboutissent en général à une mauvaise reproductibilité des standards et des échantillons. Les diagrammes tri-isotopiques sont donnés dans les figures III.I.2a ($\delta^{68}\text{Zn}$ vs. $\delta^{66}\text{Zn}$) III.I.2b ($\delta^{67}\text{Zn}$ vs. $\delta^{66}\text{Zn}$).



Figures III.1.2a et III.1.2b : Diagrammes tri-isotopiques de zinc pour les échantillons de sédiments des carottes B1 et M3 du site de Kempen (Belgique) : (a) $\delta^{68}\text{Zn}$ vs. $\delta^{66}\text{Zn}$ et (b) $\delta^{67}\text{Zn}$ vs. $\delta^{66}\text{Zn}$. La taille des symboles correspond à une précision de 2SD. Les droites de régression sont similaires, aux erreurs près, à la ligne de fractionnement dépendant de la masse à l'équilibre. $\delta^{66}\text{Zn} \text{ (‰)}$ est exprimé par rapport au standard de Zn Lyon JMC3-0749L.

Standards maisons et matériaux de référence

La reproductibilité externe de la méthode a été calculée en utilisant les deux standards (LMTG et Zn JMC) ainsi que deux matériaux de référence, le basalte BCR-1 (USGS, USA) et le lichen BCR-CRM 482 (IRMM, Belgique) qui ont été soumis à tous les traitements chimiques, y compris les colonnes chromatographiques. Pour les standards $JMC_{LMTG-1k}$ et $JMC_{LMTG-10k}$ qui sont des solutions de Zn de « Johnson Matthey Company » (JMC) à 1,000 et 10,000 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivement, les moyennes sur le long terme sont $\delta^{66}\text{Zn} = -0.10 \text{ ‰} \pm 0.03$ (2sd, n=5) pour $JMC_{LMTG-1k}$ et $\delta^{66}\text{Zn} = -10.00 \text{ ‰} \pm 0.03$ (2sd, n=7) pour $JMC_{LMTG-10k}$. Pour BCR-1, $\delta^{66}\text{Zn} = 0.25 \text{ ‰} \pm 0.04$ (2sd, n=4) et $\delta^{66}\text{Zn} = 0.09 \text{ ‰} \pm 0.04$ (2sd, n=6) pour BCR-482. Ces valeurs concordent avec celles récemment reportées pour le standard BCR-1 par Archer et Vance (2004), ($\delta^{66}\text{Zn} = 0.20 \text{ ‰} \pm 0.09$), ainsi que par Cloquet et al. (2006), ($\delta^{66}\text{Zn} = 0.32 \text{ ‰} \pm 0.13$ 2sd, n=2), par Viers et al. (2007), ($\delta^{66}\text{Zn} = 0.26 \text{ ‰} \pm 0.05$), et par Chapman, 2006), ($\delta^{66}\text{Zn} = 0.29 \text{ ‰} \pm 0.12$ 2sd, n=8). De même, pour le standard BCR CRM 482 Cloquet et al. (2006) reportent un $\delta^{66}\text{Zn} = 0.07 \text{ ‰} \pm 0.1$ 2sd, n=6, et Viers al. (2007) reportent $\delta^{66}\text{Zn} = 0.14 \text{ ‰} \pm 0.03$.

Basée sur ces quatre matériaux de référence, la reproductibilité externe (2sd) de cette méthode est égale à 0.04 ‰ pour $\delta^{66}\text{Zn}$. Cette valeur est similaire à la reproductibilité externe (2se) obtenue pour les échantillons, entre 0.01 ‰ et 0.06 ‰ pour 3-9 répliquats. Par la suite, nous appliquerons la valeur 2sd de 0.04 ‰ à tous les échantillons, excepté ceux dont le 2se est supérieur à 0.04 ‰. La reproductibilité du fractionnement du à l'éluion des colonnes, de l'analyse d'un jour à l'autre pour un même échantillon et de l'attaque acide est inférieure à la reproductibilité externe de l'ensemble de la méthode (0.04 ‰, 2SD).

III.1.4/ Résultats : comparaison des chimies de séparation

Les signatures isotopiques de Zn ont été mesurées dans les échantillons d'eaux de rivière, après purification selon les deux protocoles décrits précédemment (AG-1-X8 et AG-MP-1, Maréchal et al., 1999; Wombacher, 2003). Les deux séries de résultats sont cohérentes et la différence est inférieure à la reproductibilité externe de la méthode (0.04‰, 2SD, tableau III.1.2).

Tableau III.2 : Nom et type des échantillons, concentrations totales en Zn (mg/L) et compositions isotopiques de Zn (‰) mesurées après chaque protocole de séparation sur résines de type AG-1-X8 et AG-MP-1. Les erreurs sur les valeurs de $\delta^{66}\text{Zn}$ représentent la reproductibilité de la méthode (2SD) ; les données sont rapportées relativement au standard de Zn Lyon JMC 3-0749L Zn.

Sample location	Sample ID	Sample type	[Zn] total (mg/L)	$\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ (‰)		$\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ (‰)	
				AG-1-X8	$\pm 2\sigma$	AG-MP-1	$\pm 2\sigma$
Stream waters							
1	E	water	2.37E-02	0.43	0.04	0.47	0.04
2	V0	water	2.44E-02	0.46	0.04	0.49	0.05
3	U	water	5.09E+00	0.25	0.04	0.24	0.04
4	V1	water	1.78E+00	0.39	0.04	0.41	0.04
5	L0	water	3.87E-03	0.36	0.04	0.39	0.04
6	B2	water	1.01E-02	0.64	0.04	0.67	0.05
Coéf. corr. $R^2 =$						0.995	

Par ailleurs, le standard de Zn BCR-1 a lui aussi été soumis aux différents protocoles, et son analyse révèle des valeurs de $\delta^{66}\text{Zn}$ cohérentes ($+0.26\pm 0.05\%$, 2SD, $n=5$, et $+0.25\pm 0.04\%$, 2SD, $n=4$, pour les résines AG-MP-1 et AG-1-X8, respectivement). La figure III.I.3 montre clairement l'excellente corrélation ($R^2 = 0.995$) entre les résultats donnés par les deux protocoles de séparation (Tableau III.I.1).

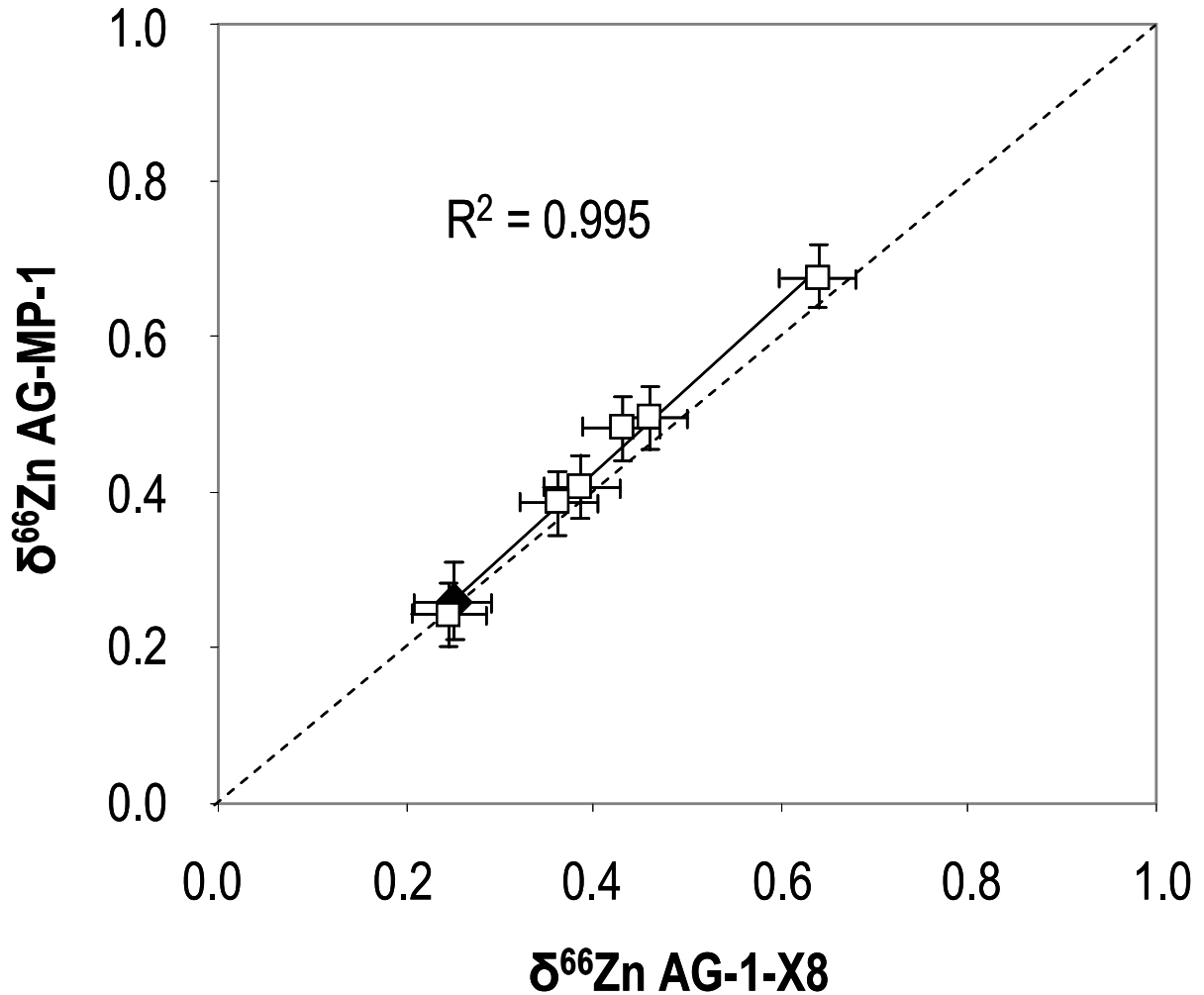


Figure III.I.3 : Comparaison des compositions isotopiques de Zn ($\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$) mesurées après une séparation chimique sur résines de types AG-MP-1 et AG-1-X8 selon les protocoles donnés par Maréchal et al., 1999 et Wombacher et al., 2003, respectivement. Les rectangles blancs représentent les eaux de rivières, le losange noir représente le standard de Zn BCR-1.

Chapitre III.2
Système Lot-Riou Mort

Les isotopes du zinc comme traceurs de contamination métallurgique. Cas du système Lot-Riou Mort.

(Sivry et al., *Chemical Geology*, accepté, en révision)

Les compositions isotopiques du Zn dans des déchets (terrils), des poussières de charbon locales, des sols contaminés, des sédiments de rivière et de barrages ont été analysées par MC-ICP-MS.

Les isotopes du Zn dans les résidus industriels sont fortement fractionnés avec des valeurs de $\delta^{66}\text{Zn}$ atteignant +1.49‰, avec une moyenne de +0.73‰ (Figure III.2.1), en comparaison des minerais de Zn ($\delta^{66}\text{Zn} \sim +0.16\%$, Sonke, Sivry et al., 2008, sous presse). Cet enrichissement en isotopes lourds a été attribué aux procédés industriels. Par ailleurs, les poussières de charbon produites lors de la combustion dans les hauts-fourneaux ont une signature isotopique lourde ($\delta^{66}\text{Zn} = +0.72\%$). Le $\delta^{66}\text{Zn}$ des sédiments du Riou Mort en aval de la zone industrielle est de $+0.91 \pm 0.03\%$, (2SD), c'est-à-dire significativement différent de celui des sédiments prélevés en amont, ainsi que du fond géochimique local, $+0.31 \pm 0.04\%$, (2SD). De plus, on retrouve des signatures enrichies en isotopes lourds dans les sols des berges du Lot, en aval de sa confluence avec le Riou Mort. Cela confirme la pollution majeure du Lot et des sols adjacents due au drainage des terrils par le Riou Mort. Les sols non contaminés localisés en amont de la zone industrielle ont des $\delta^{66}\text{Zn} = +0.48\%$ et $+0.42\%$ respectivement, c'est-à-dire significativement enrichis en isotopes lourds par rapport au fond géochimique local. Le rôle de l'activité biologique (bactéries et plantes) sur le fractionnement du zinc dans les sols ne doit pas être négligé (Viers et al., 2007, Weiss et al., 2005, 2007).

Les valeurs de $\delta^{66}\text{Zn}$ des sédiments d'une carotte prélevée dans une retenue hydroélectrique du Lot (Cajarc, 40 km en aval de la confluence Lot/Riou Mort) sont elles aussi nettement plus « lourdes » (de +0.82 à +1.35‰) que le fond géochimique local (+0.31‰).

Ces sédiments ont été datés au ^{137}Cs (Audry et al., 2004) et les importantes variations de $\delta^{66}\text{Zn}$ reflètent l'historique des changements de procédés métallurgiques survenus à la raffinerie de zinc. Dans les sédiments déposés entre 1952 et 1972, le $\delta^{66}\text{Zn}$ est de $+0.95 \pm 0.08\%$, représentant probablement le procédé thermique utilisé à cette époque pour le traitement des résidus intermédiaires. Dans les sédiments déposés au milieu des années 1970, $\delta^{66}\text{Zn}$ augmente, atteignant un maximum de +1.35‰. Ces $\delta^{66}\text{Zn}$ lourds ne semblent pas significativement corrélés aux variations des teneurs en Zn, mais peuvent être expliqués par l'optimisation de l'extraction de Zn suite au remplacement du procédé thermique par un procédé électrolytique en 1976/77. Cette évolution peut être modélisée selon un processus de "Distillation de Rayleigh", sur la base des rendements d'extractions calculés dans les différents échantillons de terrils. Deux facteurs de fractionnements $\alpha_{\text{minerais-terrils}}$ de 1.00023 et

1.00041 sont nécessaires pour caler tous les $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{Tailings}}$, ce qui semble confirmer notre hypothèse. Enfin, la baisse des teneurs en Zn et des valeurs de $\delta^{66}\text{Zn}$ (+0.82‰) dans les sédiments récents du Lot reflète les importants efforts de remédiation réalisés après l'arrêt de la raffinerie de zinc 1987.

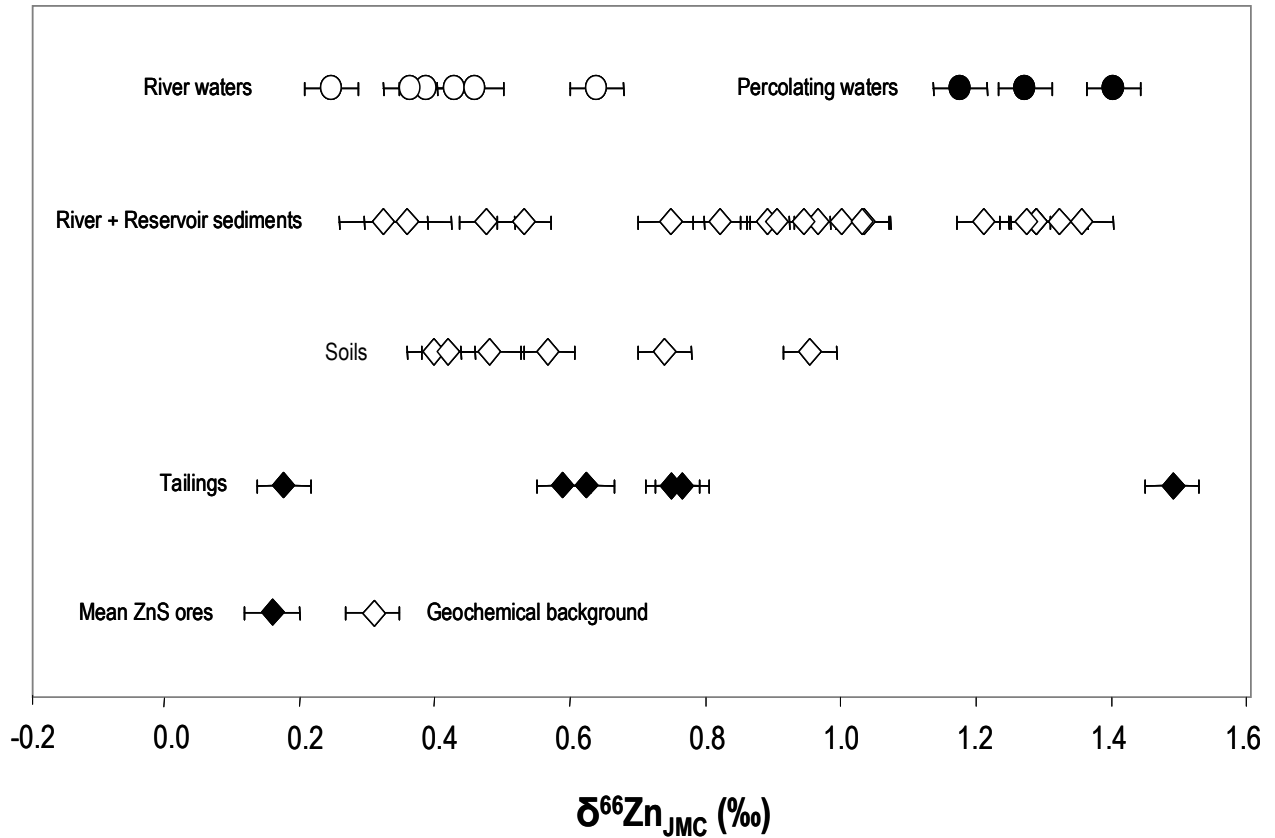


Figure III.2.1 : Composition isotopique du Zn ($\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$) des différents matériaux biogéologiques et métallurgiques provenant du bassin versant du Lot amont. En blanc, les échantillons d'origine naturelle et en noir les échantillons source de contamination.

Zn isotopes as tracers of anthropogenic pollution from Zn-ore smelters. The Riou Mort-Lot River system.

Y.Sivry¹, J. Riotte¹, J. Sonke¹, S. Audry¹, J. Schäfer², J. Viers¹, G. Blanc² and B. Dupré¹

¹LMTG, Université de Toulouse-CNRS-IRD-OMP, Avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France

²Université Bordeaux 1, équipe « Géochimie et Ecotoxicologie des Métaux dans les systèmes Aquatiques » UMR CNRS 5805 EPOC, Avenue des facultés, 33405 Talence cedex

Abstract

The potential of Zn isotopes to trace pollution generated by an industrial exploitation of zinc ore was studied. The source of pollution is located in the upstream Lot River watershed (Aveyron, S.-W. of France) where a small River (the Riou Mort) drains an industrial tailings area. The Zn isotopic compositions of coal ashes, polluted soils, river and reservoir sediments and, for the first time of tailings, were analyzed by MC-ICP-MS. Zinc isotopes in tailings are highly fractionated relatively to Zn-ore ($\delta^{66}\text{Zn} \sim -0.16\text{‰}$), due to metallurgical processes, reaching $\delta^{66}\text{Zn}$ values up to $+1.49\text{‰}$, with a mean of $+0.73 \pm 0.35\text{‰}$, (2SD, n=6). The $\delta^{66}\text{Zn}$ of the Riou Mort sediments downstream of the former Zn-ore facility was $+0.91 \pm 0.04\text{‰}$, (2SD, n=3), i.e. significantly different from the signature of upstream sediments and of the regional geochemical background, $+0.31 \pm 0.06\text{‰}$, (2SD, n=3). However, this elevated $\delta^{66}\text{Zn}$ signature is similar to that of Lot riverbank soils downstream from the Riou Mort confluence, which confirms that the major Zn inputs into the Lot River and adjacent soils due to the drainage of the tailings in the Riou Mort watershed. Contaminated surface soils near the Zn-ore facility have $\delta^{66}\text{Zn} = +0.48\text{‰}$ and $+0.42\text{‰}$ respectively, suggesting a contribution of atmospheric inputs, potentially from coal fly ashes produced by the local thermal power plants ($\delta^{66}\text{Zn} = +0.72\text{‰}$) and/or airborne transport of tailing particles. Down core sediment $\delta^{66}\text{Zn}$ values in the 40 km downstream Cajarc hydroelectric reservoir are all consistently 'heavier' ($+0.82$ to $+1.35\text{‰}$) than the regional geochemical background ($+0.31\text{‰}$). Important $\delta^{66}\text{Zn}$ variations probably in the ¹³⁷Cs-dated sediment reflect historical changes in metallurgical processes of the Viviez facility improving Zn extraction efficiency and the related evolution of the different waste tailings. In sediments deposited during 1952 – 1972, the mean $\delta^{66}\text{Zn}$ is $+0.95 \pm 0.08\text{‰}$, probably representative of the thermic process used at that time for the Zn extraction. In sediment deposited during the late seventies, $\delta^{66}\text{Zn}$ increases, reaching a maximum of 1.35‰ during the eighties. These heavier $\delta^{66}\text{Zn}$ are likely related to optimized Zn extraction after replacement of thermal processing by electrolysis in 1976/77. Decreasing Zn concentrations and $\delta^{66}\text{Zn}$ values ($+0.82\text{‰}$) in recent Lot River sediments reflect the important remediation efforts made after the end of Zn extraction in 1987.

Keywords: Zinc isotopes; Contamination Tracers; Soils; Sediments; Industrial Processes

1. Introduction

The first measurements of Zn isotope variations in geological materials were performed fifty years ago (Blix, 1957) and limited analytical precision of ~0.1% lead to the conclusion that there was no isotopic fractionation of Zn in terrestrial samples (Rosman, 1972). Recent development of analytical instrumentation such as multiple collector ICP-MS (MC-ICP-MS) has induced a great expansion of the knowledge of the transition metal isotope geochemistry (Halliday et al., 1995; Johnson et al., 2004; Rehkämper et al., 2001). Analytical protocols for Zn isotope analysis by MC-ICP-MS have been developed in the late 1990s (Marechal et al., 1999) and early 2000s (Archer and Vance, 2004; Chapman, 2006; Marechal and Albarede, 2002).

Due to active participation of Zn in multiple biological and low-temperature inorganic-chemical reactions, isotopic variations of Zn may be used as a tracer of biogeochemical and chemical processes. Marechal et al. (2000) have first applied Zn isotopes as a marine biogeochemical tracer. Pichat et al. (2003) reported $\delta^{66}\text{Zn}$ values in deep-sea carbonates varying from +0.31‰ to +1.34‰ and Bermin et al. (2006) recently determined a $\delta^{66}\text{Zn}$ profile in a seawater column showing values of $+0.35 \pm 0.08\text{‰}$. This suggests that Zn isotopes may be used as a paleoceanographic proxy (Bentahila et al., 2006) or to identify the role of Zn as a micronutrient in the oceans (Vance et al., 2006). Experiments by Pokrovsky et al. (2005) showed minor Zn isotopic fractionation ($\pm 0.2\text{‰}$) during Zn adsorption onto oxy(hydr)oxides and anhydrous oxides surfaces under abiotic conditions. Within a continental context, analyses were performed on rocks, such as loess, mantle-derived materials (Ben Othman et al., 2006; Ben Othman et al., 2001; Ben Othman et al., 2003), ore deposit samples (Sonke et al., 2007; Wilkinson et al., 2005) and volcanic-hosted massive sulphide (VHMS; Mason et al., 2005), giving a wide range of $\delta^{66}\text{Zn}$ values: from - 0.43‰ to +1.33‰ (Cloquet et al., 2006a, and references therein). Biological processes may also induce fractionation between Zn isotopes. For instance, Zhu et al. (2002) have reported Zn fractionation of +1.1‰ for Zn proteins synthesized by yeast, relatively to $\delta^{66}\text{Zn}$ in the nutrient solution. Gelabert et al. (2006) demonstrated that irreversible incorporation of Zn in cultured diatom cells (*Thalassiosira weissflogii*) induces an enrichment in heavy isotopes ($\Delta^{66}\text{Zn}_{\text{solid-solution}} = +0.3\text{-}0.4\text{‰}$, compared to the growth media) attributed to the change of chemical status of the metal inside the cells. Weiss et al. (2007) reported large variations of $\delta^{66}\text{Zn}$ in peat cores (up to 1.05‰), partially related to biological Zn cycling in peat. In plant roots, heavy Zn isotope enrichments of up to +0.27‰ and +0.76‰ were observed relative to the litter layer (Viers et al., 2007; Weiss et al., 2005), whereas negative $\delta^{66}\text{Zn}$ values were obtained for tree leaves.

While many studies focus on Zn isotopes during natural biogeochemical cycling, fewer deal with the use of Zn isotopes to trace anthropogenic contamination: Significant variability of $\delta^{66}\text{Zn}$ was reported in epiphytic lichen and aerosols samples near an urban area affected by

aerosols or flue gases from a waste combustor (Cloquet et al., 2006a, and references therein), but the lack of systematic variation did not allow distinguishing between pollution sources. Dolgoplova et al. (2006) also measured $\delta^{66}\text{Zn}$ in lichens around a mining and mineral facility and reported Zn isotopic signature up to +1.40‰ heavier than the natural dust derived from the local host rocks. Weiss et al. (2007) used the Zn isotopic signature of peat surface layers affected by atmospheric Zn contamination to estimate those of the probable sources, a mining site ($\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} = +0.32 \pm 0.18\text{‰}$, 2SD) and a smelting site ($\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} = +0.66 \pm 0.16\text{‰}$, 2SD). These values are ‘heavy’ compared to the negative $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ values measured by Mattielli et al. (2006) in smelter airborne particles (from $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} = -0.02$ to -0.52‰). Riverine suspended particulate matter (SPM) and sediments are both pivotal compartments for pollution transport and accumulation in hydrosystems, but only one study anthropogenic Zn isotopic variations in these compartments has been published yet (Petit et al., 2007).

In the present study, Zn isotopic compositions of surface soils, smelting/mining wastes, river and reservoir sediments from a river system (Lot River, S.-W. of France) impacted by Zn-ore metallurgy were determined using MC-ICP-MS. The aim of the study was to understand and evaluate the impact of metallurgic activity on Zn isotopic fractionation and to assess the potential of Zn isotopes as a tracer of anthropogenic Zn at a river system scale.

2. Field settings

The Riou Mort and the Riou Viou Rivers drain the Decazeville basin (Aveyron, SW France) and are affected by heavy metal pollution while running through a former (1842 – 1987) industrial Zn-ore treatment plant (Fig. 1). The contaminated Riou Mort River exports important amounts of various metals into the downstream Lot-Garonne-Gironde fluvial-estuarine system (e.g. Audry et al., 2004a; Audry et al., 2004b; Schafer et al., 2006), contributing 23% of the total Zn flux into the downstream Gironde estuary, whereas its hydrological contribution is only 0.4% (Audry et al., 2004b).

During 145 years of Zn-ore treatment, industrial processes evolved continuously allowing the processing of increasing amounts of Zn-ores with growing extraction yields. Zinc was produced first from ZnCO_3 until 1922 by a thermic reduction with coal. After 1922, the company processed sphalerite (ZnS), coming from major Zn ores around the world. This ore was thermically oxidized, and the ZnO obtained was solubilised with sulphuric acid (lixiviation) and extracted by electrolysis. The produced residues were then re-processed by a coal-fired thermic processing, which was replaced by a second electrolysis-based process from the late seventies on. Accordingly, Zn production at Viviez increased progressively and reached a maximum of 100,000 tons Zn per year in 1985 (Audry, 2003). The Zn extraction was stopped after an accidental pollution in 1987.

During 1987 - 1990, remediation work was performed by confining part of the waste deposits in storage basins with underlying and overlying mud (Audry et al., 2004c). Nevertheless, large parts of the tailings are still submitted to chemical and physical erosion, so

that metal mobilization can occur via (i) fluvial particulate matter transport, (ii) solubilisation by the infiltrated waters or (iii) airborne dissemination of small, Zn-rich particles. Furthermore, both the Zn-ore metallurgical plant and a local power plant have burnt, for decades, large quantities of coal from Decazeville, the largest French coal mine. The fly ashes produced may also have impacted the watershed.

This metal-impacted watershed has been studied for two-decades permitting a good characterization of the pollution (e.g. Audry et al., 2004a; Audry et al., 2005; Audry et al., 2004b; Audry et al., 2004c; Blanc et al., 1999; Grousset et al., 1999; Latouche, 1988; Masson et al., 2006; Schafer et al., 2006; Schafer et al., 2002) as well as the particularly well known historical succession of industrial processes. Consequently, this site is particularly of interest to study the potential of Zn isotopes to trace anthropogenic metal pollutions.

3. Sampling-Analytical procedure

3.1 Sampling sites

Samples of polluted soils, smelting and mining wastes (tailings), waters percolated through the tailings, river and reservoir sediments were collected at representative sites (Fig. 1). River sediments were sampled (grab samples; 0–3 cm depth) at various points of the studied watershed (F, V0, E and V1). Soils from flood terraces were sampled in the Riou Mort River watershed upstream of the industrial site (V0) and in the Lot River watershed upstream of the Lot/Riou Mort confluence (L0, C) to characterise the isotopic signature of the local geochemical background. Soil samples from downstream of the plant (V1) and downstream of this confluence (B1, B2) were taken to provide a possible Zn-ore metallurgy signature. Samples of metallurgical wastes (i.e. slag deposits) were collected directly on the industrial site, representing the major waste types. Fly ashes were also sampled, resulting from the combustion of local coal originating from "La Découverte" mine, in Decazeville to obtain the Zn isotopic signature of ash produced during metallurgical and electrothermic processes in the watershed. Three samples of groundwaters percolating through metallurgical wastes (i.e. slag deposits) were collected near the factory, on two tailing heaps. Finally, representative samples from sediment cores collected in two reservoirs along the Lot River were analyzed. The first core was taken at the Marcenac site, located upstream of the Lot River - Riou Mort River confluence and presumed not impacted by the Zn-ore processing activities. The second core was sampled at Cajarc, the first important reservoir located ~40 km downstream from the Lot River - Riou Mort River confluence as described elsewhere (Audry et al., 2004c). Fourteen samples have been analysed in the Cajarc core.

3.2 Sampling and Sample preparation

Polluted soil fractions used in this study were sampled on a grass-cleaned 1 m² surface area and restricted to the uppermost top 20 cm. Percolating water samples were filtered on site through 0.22µm pore size membrane Cellulose Acetate, Millipore[®], acidified to pH 2 with ultrapur HNO₃ and stored in acid-cleaned PP-bottles at 6°C until analysis. Coal ashes were retrieved with hydrophobic PTFE filters, Pall-Gellmann[®] “Zefluor”, 0.5 µm pore-size and 47 mm diameter. Sedimentary core samples were picked up using a manual corer consisting of a 10*10 cm rectangular Plexiglas tube (see detailed procedure in Audry et al. (2004c)). The sedimentary cores were sliced in thin horizontal sections, centrifuged, dried and analyzed for Zn concentrations. Audry et al. (2004c) have dated these cores using ¹³⁷Cs activities: from 1952 for the deeper sediments (123 cm depth) to 2001 for the surface sediments.

Samples of soil, sediments and tailings were dried to constant weight at 40°C, homogenized, quartered then crushed and sieved <2 mm for the soils and tailings, and <63 µm for the sediments. Representative subsamples of soils, sediments and tailings were powdered and homogenised in agate mortar for elementary and isotopic analysis.

3.3 Sample digestion/evaporation

From 30 to 70 mg of soil, sediment, coal ashes and tailing samples were acid-digested with a mixture of HNO₃-HF-HCl after removal of organic matter with H₂O₂. Aliquots containing 300-1500 ng of Zn was taken, evaporated at temperature below 60°C and dissolved in HCl at the required normality for the chemical separation of Zn.

3.4 Chemical Separation of Zn

The chemical separation of Zn was done using the elution sequence from Wombacher et al. (2003). First, 2 ml of a Biorad AG 1-X8 anion-exchange resin was used to separate Ag, Zn and Cd from the matrix elements. The Zn-fraction is eluted with an HNO₃-HBr mixture (Strelow, 1978). The column yields were found equal to 100 ± 10% and the fractionation on anionic resin is supposed to be <0.02‰ (Marechal and Albarede, 2002) which is smaller than the analytical incertitude. After chemical separation, the Zn fraction was dried down 3 times with a drop of concentrated HNO₃ to remove all Br and Cl from the sample solutions. Subsamples were taken up in 500-2500 µL of sub-boiled HNO₃ 0.37 N and spiked with Cu NIST SRM 976, so that the final Zn and Cu concentrations were 600 ng/g.

3.5 Analytical methods

Trace element concentrations were determined using a Perkin-Elmer SCIEX quadrupolar ICP-MS Elan 6000 at the Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie (LMTG), with a detection limit of 0.4 µg/L and an external precision of ± 5%. An internal standard containing In and Re was used to correct the instrumental drift and a multi-elementary external standard was used for quantification.

Zinc isotopic analysis was done using a Thermo-Finnegan MC-ICP-MS Neptune at the LMTG. Measurements of $^{62}\text{Ni}^+$, $^{63}\text{Cu}^+$, $^{64}\text{Zn}^+$, $^{65}\text{Cu}^+$, $^{66}\text{Zn}^+$, $^{67}\text{Zn}^+$ and $^{68}\text{Zn}^+$ were performed by static multiple collection with Faraday cups. The introduction interface consisted of a CETAC ASX-100 autosampler, an ESI micro-concentric Teflon nebuliser operating at 65 µL min⁻¹, standard Ni cones and a double pass Scott spray chamber. A gain and base-line calibration was performed before each analysis session. ^{62}Ni signals were monitored to correct for the potential isobaric ^{64}Ni interference on ^{64}Zn . Each individual sample was bracketed with our in-house JMC_{LMTG-1k} inorganic Zn working standard. The blanks (HNO₃ 0.05N) were analyzed after each sample and each bracketing standard and on-line subtracted. Typical blank values were 1 mV for ^{64}Zn and 3mV for ^{63}Cu , insignificant relative to typical sample and standard signals of 7 V for ^{64}Zn and 15 V for ^{63}Cu . Instrumental mass bias on the LMTG Neptune is ~2.0 and 2.8 ‰ per amu for Zn and Cu respectively. During one session (24 h) the drift in the mass bias is typically <1‰. Mass bias is corrected here using the Cu internal standard and the exponential law. Both simple bracketing and the generalized power law (Maréchal et al., 1999) were tested as alternative mass bias correction methods, but despite acceptable accuracy they generally lead to slightly worse external reproducibility on standards and samples. The Zn isotopic results in this study are given in the recommended delta notation for the $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ ratio (Albarede et al., 2004), expressed in per mil, and were normalized with the standard «Lyon JMC 3-0749L Zn»:

$$\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} = \left[\frac{\left(\frac{^{66}\text{Zn}}{^{64}\text{Zn}} \right)_{\text{SAMPLE}}}{\left(\frac{^{66}\text{Zn}}{^{64}\text{Zn}} \right)_{\text{JMC-Lyon}}} - 1 \right] \times 1000 \quad (1)$$

All samples were analysed in duplicate or triplicate over two or three non consecutive measurement sessions. Within-session, reproducibility of the in-house JMC_{LMTG} standard is 0.00 ± 0.03‰ (2SD, n=43). The Lyon JMC 3-0749L zinc standard and a secondary, fractionated in-house standard JMC_{LMTG10k} (based on a purchased 10,000 µg/g JMC solution) was analyzed every 12 samples, and yielded -10.00 ± 0.03‰ (2SD, n=7). External reproducibility of unknown samples, that were analyzed 2-5 times during different sessions typically was 0.03‰ (2SE, n=3). International delta-0 standard ‘Lyon JMC 3-0749L’ and secondary reference material BCR-1 basalt from the USGS were analysed at 0.11‰ ± 0.03‰ (2SD, n=5) and 0.25‰ ± 0.04‰ (2SD, n=4) respectively. The 2SD external reproducibility of the method is 0.04‰ for δ⁶⁶Zn, based on BCR-1, and will be applied to the samples, unless sample repeatability exceeds 0.04‰.

4. Results

Results are presented in Tables 1 and 2.

4.1 Soils and river sediments

Zinc concentrations in present-day soils and river sediments from the Riou Viou upstream the plant reach 877 mg/kg and 180 mg/kg, respectively, which is similar to previous data at these locations (Audry et al., 2004a; Audry et al., 2004b). The river sediments from the Riou Mort and Riou Viou Rivers upstream the plant are characterized by low and similar $\delta^{66}\text{Zn}$ signatures, +0.36‰ and +0.32‰, respectively. Near the Zn-ore facility, Zn concentrations in soils and river sediments increase to values up to 2980 mg/kg and 6690 mg/kg, respectively. The $\delta^{66}\text{Zn}$ signature of these contaminated sediments is clearly heavier (+0.91‰) than the geochemical background. Both upstream (V0) and downstream (V1, Fig. 1) soils show similar $\delta^{66}\text{Zn}$ signatures, i.e. +0.48‰ and +0.42‰, respectively, that are also higher than geochemical background.

Zinc concentrations in the Lot riverbank soils are clearly higher downstream from the Riou Mort confluence (639 mg/kg) than at the reference site upstream (82 mg/kg). The respective $\delta^{66}\text{Zn}$ signatures evolve from +0.40‰ upstream to $\delta^{66}\text{Zn} = +0.96‰$ downstream, showing a clear increase of $\delta^{66}\text{Zn}$ in the riverbank soils downstream of the Riou Mort-Lot confluence that remains visible along the studied Lot River section.

4.2 Reservoir sediments

Three samples from the Lot sedimentary core of the Marcenac reservoir, i.e. the reference site, display a mean Zn concentration of 180 mg/kg and a mean $\delta^{66}\text{Zn}$ of $+0.31 \pm 0.06‰$ (2SD). The Zn concentrations in sediments from the Cajarc site are up to fifty times higher than those at the Marcenac site: 2000 to 6000 mg/kg for the 1952-1972 period (75 - 123 cm depth), 8 000-10 000 mg/kg in 1986 (42-45 cm depth) and ~800 mg/kg in the most recent sediments (Audry et al., 2004c). The fourteen sediments display $\delta^{66}\text{Zn}$ values considerably enriched in heavy isotopes with $\delta^{66}\text{Zn}$ ranging from +0.82 to +1.36‰ (Fig. 2). In sediments deposited during 1952-1972, the $\delta^{66}\text{Zn}$ varies slightly around a value of $+0.95 \pm 0.08‰$. During the late seventies, $\delta^{66}\text{Zn}$ increases to a maximum value of +1.36‰ between 1982 and 1995 (50-19.5 cm). In the most recent sediments (6-0 cm, ~1999-2001), $\delta^{66}\text{Zn}$ are lower and stable +0.82‰, which is close to values measured in the Lot riverbanks soils, i.e. clearly heavier than geochemical background.

4.3 Percolated waters and tailings

Groundwaters collected downstream the tailings are strongly enriched in dissolved Zn, from 132 to 1080 mg/L. Corresponding isotopic signatures are enriched in heavy isotopes, with $\delta^{66}\text{Zn}$ varying from +1.18‰ to +1.40‰. The six tailings samples collected in this study have high Zn concentrations, from 13,000 to 56,000 mg/kg. The tailings show a large spectrum of Zn isotopic signatures that are all very different from the geochemical background. The measured $\delta^{66}\text{Zn}$ values vary from +0.18‰ to +1.49‰. The lowest value is very similar to published values for sphalerites (ZnS mineral): $\delta^{66}\text{ZnS} = +0.16 \pm 0.20$ ‰ (2SD, n=54), (Sonke et al., 2008).

4.4 Coal ashes

Zinc concentrations in coal ashes originating from the combustion of the "La Découverte" mine coal, were 2.54 mg/m³, with $\delta^{66}\text{Zn}$ value of +0.72‰.

5. Discussion

In the following sections, we will first determine the most pertinent $\delta^{66}\text{Zn}$ value of the local geochemical background and discuss the origin of the anthropogenic signatures, especially regarding the evolution of the Zn extraction processes. Anthropogenic signatures will be compared with those of the compartments the most affected by the polymetallic pollution: the sediments, through the sedimentary record at Cajarc, and the soils of the Lot River system.

5.1 Geochemical background determination

The overall low Zn concentrations and the shape of the Zn concentration-depth profile in the upstream part of the Lot River classify this site as not impacted by the polymetallic pollution derived from the Riou Mort watershed (Audry et al., 2004c; Castelle et al., 2007). The $\delta^{66}\text{Zn}$ signature at this location, 0.31 ± 0.06 ‰ (Table 1, n=3) also suggests that this value represents the signature of the geochemical background in the upper Lot River before the confluence with the Riou Mort. The sediments from the Riou Mort and Riou Viou Rivers upstream from the industrial site also display both low Zn concentrations (108 mg/kg and 180 mg/kg, respectively) and $\delta^{66}\text{Zn}$ (+0.36‰ and +0.32‰, respectively; Table 2) similar to the Marcenac sediments. Accordingly, the upstream parts of the Riou Mort/Riou Viou subwatersheds present values coherent with the regional geochemical background, regardless of the lithological composition (Coynel et al., 2007). This homogeneity over the 5 sediment samples suggests that the watershed located upstream of the factory was not impacted by the pollution.

Nevertheless, a soil located on the Lot riverbank just downstream of Marcenac, is characterized by a $\delta^{66}\text{Zn}$ value of 0.57‰ (Table 2), despite a Zn concentration of 82 mg/kg, similar to the UCC value (Taylor and McLennan, 1995). Such heavy signature was already observed in other soils: for instance, Viers et al. (2007) measured $\delta^{66}\text{Zn}$ up to 0.64 ‰ in a tropical soil, and Weiss et al. (2007) up to 1.05‰ in Finland peats. These authors proposed that such heavy signatures might result from a combination of in-situ recycling of Zn by plants and diagenetic processes in the deep horizons, especially in peat bogs. Then, if the $\delta^{66}\text{Zn}$ in unpolluted sediments is homogeneous on the Lot watershed scale, this may not be the case for other compartments, like soils. This implies that the study of $\delta^{66}\text{Zn}$ as tracer of anthropogenic sources must be conducted along with studies of metal concentrations to perfectly characterize its properties.

5.2 Ore and tailing $\delta^{66}\text{Zn}$ signatures

Given the amount of ZnS processed along the plant history and the various origins of Zn ores, it is probable that the average $\delta^{66}\text{Zn}$ signature of ores processed at Viviez would correspond to the world average signature for sphalerite. Several global Zn ore signature were already proposed, from 0.3 to 1.1‰ (Archer and Vance, 2002, n=6), from -0.06 to 0.47‰ (Albarede, 2004, n=12), 0.15 ± 0.38 ‰ (Wilkinson et al., 2005, n=19), from 0.0 to 0.2‰ (Mason et al., 2005, n=14). In a large compilation that includes previous data and many new analyses, Sonke et al. (2008) proposed the $\delta^{66}\text{Zn}$ value of 0.16 ± 0.20 ‰ (2SD, n=54) for the world average sphalerite. This latter value may be considered as representative of the average $\delta^{66}\text{Zn}$ signature of ores processed at Viviez. It should be noticed that it is similar to the signature of the Marcenac sediments (0.31 ± 0.06 ‰), and also to the signature of “common” metallic Zn products, from +0.1‰ to +0.3‰ (John et al., 2007). The similarity between the mean ore signature and the metallic products already suggests that there is no significant isotopic fractionation between the Zn of the ore and the final metallic product: this supports the idea that the amount of Zn eventually fractionated during Zn ore processing should be small regarding to the total amount of Zn processed in a plant, and concentrated in the ultimate residues.

Given the great diversity of the Zn extraction processes applied over time in the Viviez plant (see above), it is *a priori* not possible to relate a given tailing sample to a given processing period. Moreover, the six tailing samples analysed for the present study were collected in 2005, ten years after a major remediation work during which part of the tailings were removed and confined. Consequently, the part of tailing still accessible for sampling may not be representative of the variety of residues produced during the whole history of the plant. Despite this limitation, the range of $\delta^{66}\text{Zn}$ signatures shown by the six tailing samples is large, from 0.18 to 1.49‰. This result has two important consequences: (1) the “ $\delta^{66}\text{Zn}$ pollution signal” that originates in tailings and spread into the Lot watershed is not unique; (2)

the Zn extraction processes induce significant fractionation in Zn isotopes in residues. The $\delta^{66}\text{Zn}$ variations in the tailings can result either from differences in Zn extraction processes (as described above) that would induce specific Zn isotopic signatures in the residues, or from different extraction yields that would concentrate heavy Zn isotopes in a relatively small amount of residues. Both hypotheses may also be linked, since the extraction processes improved in order to increase the Zn extraction yield.

The extraction yield hypothesis considers the Zn extraction processes as an open system undergoing Rayleigh-type isotope fractionation. This is a mechanism similar to what is observed in other contexts for light elements: the smaller the residual host compartment (slag) relative to the initial amount (ZnS), the more visible the isotopic fractionation over the course of an incomplete chemical reaction or phase transformation. This hypothesis can be verified by comparing mass-loss corrected Zn concentrations in the ores and in the residues - or conversely Zn extraction yields- to the $\delta^{66}\text{Zn}$ of tailings. The Zn extraction yield can be calculated for each tailing sample using the simple formula (2):

$$F(\%) = \frac{\left(\frac{\text{Zn}}{\text{X}}\right)_{\text{ORE}} - \left(\frac{\text{Zn}}{\text{X}}\right)_{\text{TAILING}}}{\left(\frac{\text{Zn}}{\text{X}}\right)_{\text{ORE}}} \times 100 \quad (2)$$

with X being an element conservative throughout the Zn extraction process. Practically, all chemical elements may be affected at various degrees by the extraction processes. The best candidates for a “conservative” behaviour could be the major constituents of the upper crust, as Fe, Ca, Mg, K and Na, or Mn that is enriched in the Zn ores compared to the upper crust, but likely not extracted during Zn processing. Extraction yields were calculated using the average $(\text{Zn}/\text{X})_{\text{ORE}}$ from an ore composition database provided by the UMICORE company (n=172, unpub. data, Table 3). F values for our tailing samples range from 85 to 98.1% based on Mn, from 94.4 to 99.5 % based on Fe and from 98.8 to 99.9 % based on K (Table 3). Given the lack of comprehensive knowledge regarding the precise behaviour of each of these elements during each of the Zn-extraction processes, it was not possible to determine which of the six reference elements would provide the most realistic yield value. However, the calculated yield values are quite similar and fairly correlated to each other. For these reasons, a final F value for each samples was approximated by averaging the F values obtained with the six conservative elements, X. Finally the $\delta^{66}\text{Zn}$ signature of each tailing sample was compared to the average F calculated for each sample (Fig. 3). The intensity of the Zn isotopic fractionation is indeed closely correlated to the degree of Zn extraction in tailings, with a determination coefficient of 0.92 (R^2) for a power law.

A major implication of this relationship is that about 95% of Zn could be extracted without inducing any significant isotopic fractionation in the extraction residue. In other words, the isotopic fractionation in the residue would only become measurable during the latest stages of the extraction. Additionally, the extraction yield is not related to the absolute

Zn concentration in the residue. This is not really surprising since the Zn concentration in the residue also depends on the amount of impurities of the initial ore, quartz or host rock minerals for instance, and on the amounts of products added during the extraction processes, among others silica.

Assuming that Rayleigh fractionation *sensus lato* accounts for the $\delta^{66}\text{Zn}$ signature of the tailing samples, the isotopic fractionation occurring during the whole industrial process can be modelled. The fraction of residual Zn “f” is deduced for each tailing sample from the mean calculated extraction yield, F, as $f = 1 - F$ (Table 3). Considering that the tailings mainly represent the last fractions of Zn in the refinery and assuming a mean initial Zn-ore $\delta^{66}\text{Zn} = +0.16 \pm 0.20$ ‰, 2SD, (Sonke et al., 2008), a fractionation factor $\alpha_{\text{ore-tailings}}$ of only 1.00013 would be necessary to fit the four intermediate values of $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{Tailings}}$. However, the one highly- fractionated sample ($\delta^{66}\text{Zn}_{\text{Tailing}} = 1.49$ ‰) requires a different fractionation factor $\alpha_{\text{ore-tailings}}$ of 1.00026. The discrepancy between the fractionation factors, and the fact that they do not account for the sample with $\delta^{66}\text{Zn}$ of +0.18 ‰, could mean that to consider the whole extraction process is not the best way to assess the Zn isotopic fractionation in tailings. Since a power law can describe all the tailing signatures, we simulated an isotopic fractionation starting from the tailing sample with $\delta^{66}\text{Zn} = 0.18$ ‰ and 95.4% of Zn already extracted, i.e. considering only the latest stages of the Zn extraction. In this case, the fractionation factor $\alpha_{\text{ore-tailings}}$ would be higher, i.e. 1.00062. This α value is still much lower than the theoretical physical kinetic fractionation factor $\alpha_{66-64} = \sqrt{66}\text{Zn}/\sqrt{64}\text{Zn} = 1.016$, indicating that the industrial process does not induce a pure kinetic fractionation. However, all calculated α are consistent with those reported for Cd by Cloquet et al. (2006b) in a similar metallurgical context. These authors proposed an α value of 1.0001 for Cd evaporation to explain the positive $\delta^{114}\text{Cd}$ values observed in slag residues from lead smelter.

In addition to particles originating from the tailings, two possible anthropogenic contributions may imprint the soils and sediments of the Lot watershed. The first one is the coal fly ash that may constitute atmospheric (diffuse) Zn input to the Lot watershed. In coal ash retrieved on the filter, elemental ratios normalized to Zn such as Mn/Zn ($2.9 \cdot 10^{-6}$), Pb/Zn ($4.6 \cdot 10^{-3}$) or Cd/Zn ($2.1 \cdot 10^{-5}$) are much lower than in any tailing sample, $>2.7 \cdot 10^{-2}$, $>1.2 \cdot 10^{-1}$ and $>6.5 \cdot 10^{-4}$, respectively. This makes any contribution of this coal ash possibly identifiable since it would only consist in addition of Zn. The heavy Zn signature measured in this coal fly ash, +0.72‰, is much higher than the -0.63‰ from the Chimneystack reported in Mattielli et al. (2006), but similar to the value reported by Weiss et al. (2007) for a black-schist in Finland, $0.85\text{‰} \pm 0.2$. This suggests that the heavy signature of coal fly ash would be inherited from the coal itself (not analyzed in this study) and that coal burning did not induce significant isotopic fractionation. The $\delta^{66}\text{Zn}$ signature of coal fly ash falls within the range of the tailing signatures (+0.18 to +1.49‰), making the two indistinguishable.

The second minor anthropogenic contribution that could affect the Lot watershed is the tailing leachates. The three water samples collected from confined tailings outflows display heavier signatures than the average Zn ore value, from 1.18 to 1.40‰. However, these values

are similar to those of the most fractionated tailings, which could mean that the tailings confined after the end of the plant activity also have a global heavy $\delta^{66}\text{Zn}$ signature. Such observation supports the hypothesis that the most recent tailings would have been the most fractionated.

5.3 Isotopic signature of the Zn pollution in river sediments and soils

The evolution of Zn concentrations in present-day river sediments around the Zn-ore facility and residual tailings, from 108 mg/kg upstream to 6690 mg/kg downstream, indicates that tailings still constitute the main source of Zn to the Riou Mort (Audry et al., 2004b). The high Zn concentrations in the downstream Riou Mort River are accompanied by heavy $\delta^{66}\text{Zn}$ values, up to +0.91‰ in the Riou Mort sediments located upstream of its confluence with the Lot River, at the site V1 (Fig. 1). Considering that this site represents a reasonable reference point for the Riou Mort inputs into the Lot River and that the Zn sources at this location did not evolve since the remediation in the 1990's, particulate Zn concentrations at V1 can be used to estimate the contribution of the Zn inputs from the Riou Mort into the present-day sediments of the Lot River (Cajarc sediments). A simple mass balance approach was applied as follows:

$$x \times [\text{Zn}]_{\text{GB}} + (1-x) \times [\text{Zn}]_{\text{V1}} = 1 \times [\text{Zn}]_{\text{Top-core}} \quad (3)$$

Then:

$$x = \frac{[\text{Zn}]_{\text{Top-core}} - [\text{Zn}]_{\text{V1}}}{[\text{Zn}]_{\text{GB}} - [\text{Zn}]_{\text{V1}}} \quad (4)$$

with $[\text{Zn}]_{\text{Top-core}}$ the Zn concentration in the Cajarc sediments, $[\text{Zn}]_{\text{V1}}$ the Zn concentration at the site V1 and $[\text{Zn}]_{\text{GB}}$ the Zn concentration of geochemical background (GB). According to Eqs. (3) and (4), the contribution of Zn-rich particles from the Riou Mort to the top-core sediments at the Cajarc site (dated at 2001) was estimated to be 9%. This value was then used to estimate a theoretical value for $\delta^{66}\text{Zn}$ in the top-core sediments (5):

$$\delta^{66}\text{Zn}_{\text{theo.}} = \frac{0.91 \times [\text{Zn}]_{\text{GB}} \times \delta^{66}\text{Zn}_{\text{GB}} + 0.09 \times [\text{Zn}]_{\text{V1}} \times \delta^{66}\text{Zn}_{\text{V1}}}{[\text{Zn}]_{\text{Top-core}}} \quad (5)$$

The expected $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{theo}}$ composition for such a mixing is $+0.82 \pm 0.10\text{‰}$, which corresponds well to the measured value, $+0.82 \pm 0.04\text{‰}$ (Table 1), supporting that a simple model with two end-members can explain the measured values $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{theo}}$ composition of the Cajarc sediments. The same mass balance approach was applied to Sc-normalized Zn values (Table 1) and gave a similar result for this sample. When applied to the sediment layer dated at 2000, the calculated $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{theo}} = +0.83 \pm 0.03$ remains close to the measured value, $+0.75 \pm 0.05$. As the stream sediment at the site V1 was collected in 2005, i.e. four years after the

recovery of the Cajarc sediment core, the consistent mass balances confirm that the $\delta^{66}\text{Zn}$ signature originating from the Riou Mort sediments/SPM would have remained constant at least for five years and probably since the completion of the remediation.

The consistency between the present-day signature of the Riou Mort sediments and the signatures of the Lot River sediments at the Cajarc dam indicates that the Cajarc sediment core recorded the temporal variations of heavy metal inputs in the Lot River derived from the Riou Mort watershed (Fig. 4). Apart from the most recent sediments where the $\delta^{66}\text{Zn}$ signature can be explained by present-day Riou Mort residual input, two major groups of $\delta^{66}\text{Zn}$ signatures were recorded: about 1 ‰ between 1952 and 1972, and about 1.3 ‰ between 1982 and 1995. Such heavy signatures can not be explained with present-day Riou Mort sediment inputs (0.91 ‰) and suggests a temporal change in the anthropogenic end-member isotopic signature. Thus, the $\delta^{66}\text{Zn}$ signature of the anthropogenic end-member originating from the Riou Mort River has not been constant over time. Apart from the increase of the Zn production by electrolysis during the 70's, the waste-treatment process evolved in the late seventies from a semi-reductive combustion furnace to an electrolysis process (Fig. 4). The change in the process coincides with the evolution of the end-member isotopic signature, which would mean that the electrolysis process induces a higher Zn isotopic fractionation than the thermic process. Whatever the process applied to the Zn-ore during the period of the Viviez's plant activity, the first 'roasting' step of the Zn-ore treatment has always been thermic, and consisted either in ZnCO_3 reduction before 1922 or ZnS oxidation after 1922. Both treatments implied temperature beyond 1000°C , i.e. above the boiling point for Zn (910°C). According to Mattielli et al. (2006), who reported very light $\delta^{66}\text{Zn}$ value in dust from a Chimneystack (-0.63 ‰), mass-dependent fractionation may occur during reduction processes in the furnace, that can even be traced in particles around the refinery. Nevertheless, this isotopic fractionation is too low given the small amount of Zn escaping at the roasting stage to induce, by opposition, a measurable isotopic shift in the main Zn body. This is confirmed by the lack of isotopic fractionation in the final metallic Zn measured up to now (John et al., 2007) compared to the average ore composition (Sonke et al., 2008). The high temperatures required for the thermic reduction ($\sim 1250^\circ\text{C}$; Audry, 2003) would likely exclude any measurable equilibrium fractionation, although this has been invoked to partially explain molten Cd evaporation at 180°C (Wombacher et al., 2004) and high temperature industrial Cd fractionation (Cloquet et al., 2006b).

The electrolysis process would involve ion diffusion phenomenon with possible kinetic fractionation between heavy and light Zn isotopes, as for example observed by Rodushkin et al. (2004) who measured enrichments up to 0.3 ‰ in light Fe and Zn isotopes due to diffusion. Isotopic fractionation of electroplated metals can be even more important according to Kavner et al. (2005, 2008) with $\delta^{56}\text{Fe}$ values ranging from -0.18 to -2.29 ‰ (relative to IRMM-14), depending on the voltage intensity and to John et al. (2007) with $\delta^{66}\text{Zn}$ ranging from -0.56 to -0.2 ‰. Electrochemical Zn refining has been used at the Viviez plant from 1922 to 1987, producing a mud that was subsequently re-processed thermically before the late

seventies and by electrolysis until 1987. Thus, the Zn isotopic signature ($\delta^{66}\text{Zn} = +0.97\text{‰}$) recorded from 1952 to 1976 in the Cajarc core represents a mixture of the isotopic signature given by the combined electrolysis/thermic Zn-ore treatment process, whereas the values recorded from the late seventies, $\delta^{66}\text{Zn} = +1.29\text{‰}$, would represent the Zn isotopic signature resulting of an all-electrolysis process (ore-treatment + waste-treatment) and corresponding improvement of the extraction yield. In the context of the Lot River, the Zn input to the sediments mainly consists in tailing particles. Consequently, the evolution of the $\delta^{66}\text{Zn}$ in the Cajarc sediments likely reflects an evolution in the tailings signature. The comparison of both Cajarc sediments and tailings geochemical signatures (Fig. 5) indicates that the signatures of the most recent Cajarc sediments (samples # Ci(8) and # Ci(10)) can be explained by a dominant contribution of the most fractionated tailing sample.

On the contrary, the sediments deposited between 1952 and 1972 can not be explained solely by a contribution of tailings with intermediate isotopic fractionation (0.6 to 0.8‰), but as a mixture of intermediate and highly fractionated tailings. The dissolved percolated waters sampled at the outlet of the confined tailings may also constitute a potential end-member for these sediments.

The fact that the sedimentary record at Cajarc was always fractionated compared to the $\delta^{66}\text{Zn}$ of ores confirms the interpretation of significant isotopic fractionation during electrochemical Zn refining: the Cajarc dam was built in 1953 and the sediments have only record the pollution due to the electrolysis processes. It could then be proposed that the tailing sample with no isotopic fractionation compared to the average ore would have been produced before electrolysis-based processes, i.e. before 1922. Two observations would support such a hypothesis. First, the extraction yield calculated for the tailing sample with $\delta^{66}\text{Zn}$ of 0.18 ‰ corresponds roughly to the yield obtained before 1922 with an optimised ZnCO_3 processing, approximately 96%, as 2 tons of ore were producing 1 ton of metallic Zn at that time (UMICORE, pers. comm.). It would also be consistent with an increase of Zn extraction yield over time that reached a maximum with the two successive electrolyses steps.

The accidental outflow that occurred in 1986 is atypical in the Cajarc record, since it induced a sudden and punctual increase of Zn concentrations in Cajarc sediments, up to 9730 mg/kg, and also an increase in $\delta^{66}\text{Zn}$ to +1.36‰ (Fig. 4). Such increases would be *a priori* contradictory with the assumption that Zn concentration in the Cajarc core originates from tailing particles, since the Zn released during the accident was in the dissolved form. The company indeed introduced large amounts of lime (20 tons) on tailings and in the Riou Mort in order to precipitate the Zn and Cd and then limit the extension of the dissolved pollution. The procedure was efficient according to the rapid decrease in dissolved metal concentration in the Lot river (Boisseau, 1987), which means that the peak in Zn concentration observed in the Cajarc core likely corresponds to a massive Zn coprecipitation with Fe or adsorption onto suspended matter. The increase of $\delta^{66}\text{Zn}$ during this event suggests that its isotopic signature was heavy: if one considers the previous analysed sample (1982) as the reference before the accident, its $\delta^{66}\text{Zn}$ signature would be 1.43‰. One can not exclude a slight isotopic

fractionation during the coprecipitation or adsorption but, according to Pokrovsky et al. (2005) who measured Zn adsorption onto oxy-hydroxides, it is expected to be minor (<0.2‰). As the $\delta^{66}\text{Zn}$ signature of the Zn excess is slightly higher, but similar to the present-day $\delta^{66}\text{Zn}$ measured in the percolating water of different tailings (from +1.18 to +1.40‰), it can be considered that it is representative of the signature of the tailing leaching in 1986. A plausible and straightforward explanation is that the draining waters produced at that time were highly fractionated.

Regarding the soil concentrations and isotopic compositions, Fig. 5 (plot of Mn/Zn versus $\delta^{66}\text{Zn}$) indicates that the isotopic composition of the five polluted soils sampled upstream and downstream of the facility can be explained by mixtures in various proportions of natural and anthropogenic Zn. Two groups may be distinguished: the first with a narrow range of $\delta^{66}\text{Zn}$ (+0.40 to +0.48‰) that encompasses the soils located just upstream (V0) and downstream (V1) the plant and also upstream the Lot before confluence with the Riou Mort River (C), the second with the two soils located on the Lot banks downstream the confluence with the Riou Mort River, with heavier $\delta^{66}\text{Zn}$ signatures (+0.74 and +0.96‰). Both soils of the latter group display chemical and isotopic compositions similar to those of Cajarc sediments, although the Mn/Zn ratios indicate that the anthropogenic signal is slightly more diluted by non polluted soil material than Cajarc sediments (Fig. 5). As for the Cajarc sediments, this would mean that the Zn input was dominated by tailings erosion and leaching. The heavy $\delta^{66}\text{Zn}$ signature of these soils would also indicate that the tailing source was fractionated and then probably produced before 1922. Accordingly the main Zn input to the Lot riverbank soils would have occurred between 1922 and 1987.

The $\delta^{66}\text{Zn}$ signature of the other group of soils, between 0.4 and 0.5‰, does not match with any of the Zn sources analysed in this study (Fig. 5). Values are indeed much lower than those found in the Cajarc sediments and from most of tailing samples. V0 and C sites are located upstream the tailings. This prevents them from any influence from tailing erosion by local streams or from other hydrological process. For these two samples at least, the vicinity of the plant (1 and 3 km for V0 and C, respectively) rather suggests that their signature results from a mixture of several airborne sources. In the context of Viviez, this mixture could involve particles released during Zn ore processing, aeolian erosion of tailings and coal combustion. Particles released during Zn ore processes may consist in ore dust ($0.16 \pm 0.20\%$) or in particles released during high temperature processes. It was not possible to collect these latter at Viviez since the ore processing stopped in 1987, well before this study. Nevertheless, Mattielli et al. (2006) analysed some of them in a similar context, a Pb-Zn refinery in northern France. These authors found that the $\delta^{66}\text{Zn}$ signatures depend on the distance from the refinery: the $\delta^{66}\text{Zn}$ of the biggest particles (>10microns, close to the refinery) range from 0.02 to 0.19‰ and they are related to ore dust and slag heaps, whereas the smallest particles (<10 microns, 1.7 to 4.5km far from the plant), exhibit negative $\delta^{66}\text{Zn}$ values, from -0.52 to -0.02‰, related to emission from the chimneystack. All three soils located around Viviez are

located at short distance from the plant, between 1 and 3 km, making these airborne particles a realistic source of light Zn. Nevertheless, the $\delta^{66}\text{Zn}$ of soils indicate that such signature is balanced by a heavier one, either tailing dust ($\delta^{66}\text{Zn}= 0.18\text{-}1.49\text{‰}$) or coal fly ash ($\delta^{66}\text{Zn}=0.72\text{‰}$) or even a combination of both. A mineralogical and geochemical study of the soil V1 (Sappin-Didier et al., in prep.) indeed confirms that all these anthropogenic particles coexist in a complex mixture. Then, the soils located in the vicinity of the plant would be impacted by several anthropogenic Zn sources transported through the atmosphere.

6. Conclusion

The $\delta^{66}\text{Zn}$ signatures of the main anthropogenic Zn sources in the Lot watershed (i.e. tailings, tailing-percolating waters and coal fly ash) were compared to those of the geochemical background and of the most polluted compartments of the fluvial system (i.e. river sediments and soils) in order to determine the anthropogenic sources of Zn in these compartments and the associated metallurgic processes. $\delta^{66}\text{Zn}$ signatures were measured by MC-ICP-MS with an external uncertainty of 0.04‰ that is comparable to those recently published.

The **background** signature, determined from sediments located upstream the pollution sources, is homogeneous ($+0.31\pm 0.06\text{‰}$, $n=3$) and similar to the global average of Zn ores ($+0.16\pm 0.20\text{‰}$). However, the heavier signature found in a pristine soil ($+0.57\text{‰}$) confirms that soil processes can locally induce significant isotopic fractionation. Nearly all anthropogenic samples (tailings, tailing percolating waters and coal fly ash) display significantly heavier isotopic compositions relative to the geochemical background.

The six analysed tailings display $\delta^{66}\text{Zn}$ signatures from $+0.18$ to $+1.49\text{‰}$ that encompass the overall $\delta^{66}\text{Zn}$ values found in the Lot watershed and the other anthropogenic sources. The Zn extraction yields for these six samples were calculated using Mn, Fe, Ca, Mg, K and Na as conservative elements through the extraction process. They range from 95.4 to 99.4% and are related to the intensity of the Zn isotopic fractionation in the tailings. Using a power law describing all the tailing $\delta^{66}\text{Zn}$ signatures, we simulated an isotopic fractionation due to a Rayleigh distillation process. Two scenarii may explain the observed fractionation in tailing samples: (1) assuming a mean initial Zn-ore $\delta^{66}\text{Zn} = +0.16 \pm 0.20 \text{‰}$, 2SD, (Sonke et al., 2008), two fractionation factors are necessary to fit values of $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{Tailings}}$ ($\alpha_{\text{ore-tailings}} = 1.00013$ and 1.00026), potentially related to the pyrometallurgic and electrolysis industrial processes; (2) starting from the tailing sample with $\delta^{66}\text{Zn} = +0.18 \text{‰}$ and 95.4% of Zn already extracted, i.e. considering only the latest stages of the Zn extraction, the fractionation factor $\alpha_{\text{ore-tailings}}$ would be 1.00062. In this case, this would imply that it would be possible to extract the major part of Zn from the ore without generating isotopic fractionation in the residue and that only the latest stages of extraction would be responsible for the observed heavy signatures in tailings.

The present-day Lot sediments at Cajarc can be explained by the contribution of 9% of present-day Riou Mort sediments, based on $\delta^{66}\text{Zn}$ and Zn concentration. The $\delta^{66}\text{Zn}$ varied from about 1 for the period 1952-1978 to 1.3 for the period 1982-1995 together with a major evolution of Zn extraction process, from electrolysis and thermic reprocessing to full electrolysis processing (performed twice). The extraction processes, especially electrolysis, would then play a major role in the tailings signature. Therefore, a coupled transport/adsorption process could explain how heavy, dissolved Zn from tailing-draining waters in the Riou Mort watershed may have an impact on the Zn concentrations and isotopic signature in the Cajarc sediment layer deposited in 1986. The sharp decrease in Zn concentrations values above the 1986 peak suggests that Zn upward-diffusion through the sediment was limited or insignificant and that the impact of this specific accident on the Cajarc sediment composition was limited to a distinct layer.

The soils may be considered as a compartment of particular interest for the study of Zn isotopic fractionation due to anthropogenic activity. Those located on the Lot River banks have chemical compositions and heavy $\delta^{66}\text{Zn}$ close to the Cajarc sediments, which indicates that they were mostly impacted by tailings with heavy signatures, possibly those produced after 1922. On the contrary, the soils located in the vicinity of the plant display lower $\delta^{66}\text{Zn}$ that rather correspond to mixtures of several atmospheric sources, as confirmed by mineralogical studies, like coal ash fly, ore dust or thermic process particles.

Finally, $\delta^{66}\text{Zn}$ demonstrates its usefulness for tracing the Zn anthropogenic sources in a watershed. As the extent of the isotopic fractionation in some sources is closely linked to the Zn extraction processes its potential as source and biogeochemical processes tracer is conditioned by the comprehensive study of the extraction processes used during the plant history.

Acknowledgements

We would like to acknowledge R. Freydier, F. Candaudap, M. Carayon and C. Causserand for technical assistance. M. Munoz and E. Pont are gratefully acknowledged for providing soil mineralization. Financial support was provided by grants from 'l'Agence de l'Eau', 'le Ministère Français de la Recherche' and the INSU-« ECODYN » programme. Finally, we would like to particularly acknowledge A. Zanet from the UMICORE Company for providing ore data and for his helpful collaboration. Two anonymous reviewers are thanked for their critical comments.

References

- Albarede, F., 2004. The stable isotope geochemistry of copper and zinc, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. Mineralogical Society of America and Geochemical Society: Washington, DC, United States, United States, pp. 409.
- Archer, C., Vance, D., 2002. Large fractionations in Fe, Cu and Zn isotopes associated with Archean microbially-mediated sulphides. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, A26-A26.
- Archer, C., Vance, D., 2004. Mass discrimination correction in multiple-collector plasma source mass spectrometry: an example using Cu and Zn. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 19, 656 - 665.
- Audry, S., 2003. Bilan géochimique du transport des éléments traces métalliques dans le système fluvial anthropisé Lot-Garonne-Gironde., Université Bordeaux I, Bordeaux, 413 pp.
- Audry, S., Blanc, G., Schafer, J., 2004a. Cadmium transport in the Lot-Garonne River system (France) - temporal variability and a model for flux estimation. *Science of the Total Environment* 319, 197-213.
- Audry, S., Blanc, G., Schafer, J., 2005. The impact of sulphide oxidation on dissolved metal (Cd, Zn, Cu, Cr, Co, Ni, U) inputs into the Lot-Garonne fluvial system (France). *Applied Geochemistry* 20, 919-931.
- Audry, S., Schafer, J., Blanc, G., Bossy, C., Lavaux, G., 2004b. Anthropogenic components of heavy metal (Cd, Zn, Cu, Pb) budgets in the Lot-Garonne fluvial system (France). *Applied Geochemistry* 19, 769-786.
- Audry, S., Schafer, J., Blanc, G., Jouanneau, J.-M., 2004c. Fifty-year sedimentary record of heavy metal pollution (Cd, Zn, Cu, Pb) in the Lot River reservoirs (France). *Environmental Pollution* 132, 413-426.
- Ben Othman, D., Luck, J.M., Bodinier, J.L., Arndt, N.T., Albarede, F., 2006. Cu-Zn isotopic variations in the Earth's mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, A46.
- Ben Othman, D., Luck, J.M., Grousset, F.E., Rousseau, D., Albarede, F., 2001. Cu, Zn (and Pb) isotopes in aerosols and loesses. 11th European Geosciences Union Conference 688.
- Ben Othman, D., Luck, J.M., Tchalikian, J.M., Albarede, F., 2003. Cu-Zn systematics in terrestrial basalts. *Geophysical Research Abstracts* 5, 9669.
- Bentahila, Y., Ben Othman, D., Luck, J.-M., 2008. Strontium, lead and zinc isotopes in marine cores as tracers of sedimentary provenance: A case study around Taiwan orogen. *Chemical Geology* 248, 62-82.
- Bermin, J., Vance, D., Archer, C., Statham, P.J., 2006. The determination of the isotopic composition of Cu and Zn in seawater. *Chemical Geology* 226, 280-297.
- Blanc, G., Lapaquellerie, Y., Maillet, N., Anschutz, P., 1999. A cadmium budget for the Lot-Garonne fluvial system (France). *Hydrobiologia* 410, 331-341.
- Blix, R., 1957. A search for variations in the relative abundance of the zinc isotopes in nature. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 11, 162.

- Castelle, S., Schafer, J., Blanc, G., Audry, S., Etcheber, H., Lissalde, J.-P., 2007. 50-year record and solid state speciation of mercury in natural and contaminated reservoir sediment. *Applied Geochemistry* 22, 1359-1370.
- Chapman, J.B., 2006. Chemical separation and isotopic variations of Cu and Zn from five geological reference materials. *Geostandards and Geoanalytical Research* 30, 5.
- Cloquet, C., Carignan, J., Lehmann, M.F., Vanhaecke, F., 2008. Variation in the isotopic composition of zinc in the natural environment and the use of zinc isotopes in biogeosciences: a review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 390, 451-463.
- Cloquet, C., Carignan, J., Libourel, G., 2006a. Isotopic Composition of Zn and Pb Atmospheric Depositions in an Urban/Periurban Area of Northeastern France. *Environmental Science and Technology*.
- Cloquet, C., Carignan, J., Libourel, G., Sterckeman, T., Perdrix, E., 2006b. Tracing source pollution in soils using cadmium and lead isotopes. *Environmental Science & Technology* 40, 2525.
- Coynel, A., Schafer, J., Blanc, G., Bossy, C., 2007. Scenario of particulate trace metal and metalloid transport during a major flood event inferred from transient geochemical signals. *Applied Geochemistry* 22, 821-836.
- Dolgoplova, A., Weiss, D.J., Seltmann, R., Kober, B., Mason, T.F.D., Coles, B., Stanley, C.J., 2006. Use of isotope ratios to assess sources of Pb and Zn dispersed in the environment during mining and ore processing within the Orlovka-Spokoinoe mining site (Russia). *Applied Geochemistry* 21, 563-579.
- Gelabert, A., Pokrovsky, O., Viers, J., Schott, J., Boudou, A., Feurtet-Mazel, A., 2006. Interaction between zinc and freshwater and marine diatom species: Surface complexation and Zn isotope fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 839-857.
- Grousset, F.E., Jouanneau, J.M., Castaing, P., Lavaux, G., Latouche, C., 1999. A 70 year Record of Contamination from Industrial Activity Along the Garonne River and its Tributaries (SW France). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 48, 401-414.
- Halliday, A.N., Lee, D.-C., Christensen, J.N., Walder, A.J., Freedman, P.A., Jones, C.E., Hall, C.M., Yi, W., Teagle, D., 1995. Recent developments in inductively coupled plasma magnetic sector multiple collector mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* 146-147, 21-33.
- John, S.G., Genevieve Park, J., Zhang, Z., Boyle, E.A., 2007. The isotopic composition of some common forms of anthropogenic zinc. *Chemical Geology* 245, 61-69.
- Johnson, C.M., Beard, B.L., Albarede, F., 2004. Geochemistry of non-traditional stable isotopes. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 55, 1-21.
- Kavner, A., Bonet, F., Shahar, A., Simon, J., Young, E.D., 2005. The isotopic effects of electron transfer: An explanation for Fe isotope fractionation in nature. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 2971-2979.
- Kavner, A., John, S.G., Sass, S., Boyle, E.A., 2008. Redox-driven stable isotope fractionation in transition metals: Application to Zn electroplating. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 1731-1741.

- Marechal, C., Albarede, F., 2002. Ion-exchange fractionation of copper and zinc isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 1499-1509.
- Marechal, C.N., Nicolas, E., Douchet, C., Albarede, F., 2000. Abundance of zinc isotopes as a marine biogeochemical tracer. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* - G 3 1.
- Marechal, C.N., Telouk, P., Albarede, F., 1999. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chemical Geology* 156, 251-273.
- Mason, T.F.D., Weiss, D.J., Chapman, J.B., Wilkinson, J.J., Tessalina, S.G., Spiro, B., Horstwood, M.S.A., Spratt, J., Coles, B.J., 2005. Zn and Cu isotopic variability in the Alexandrinka volcanic-hosted massive sulphide (VHMS) ore deposit, Urals, Russia. *Chemical Geology* 221, 170-187.
- Masson, M., Blanc, G., Schafer, J., 2006. Geochemical signals and source contributions to heavy metal (Cd, Zn, Pb, Cu) fluxes into the Gironde Estuary via its major tributaries. *Science of the Total Environment* 370, 133-146.
- Mattielli, N., Rimetz, J., Petit, J., Perdrix, E., Deboudt, K., Flament, P., Weis, D., 2006. Zn-Cu isotopic study and speciation of airborne metal particles within a 5-km zone of a lead/zinc smelter. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, A401.
- Petit, J., C. J., De Jong, J., Chou, L., Mattielli, N., 2007. Development of Cu and Zn Isotope MC-ICP-MS measurements: Application to Suspended Particulate Matter and Sediments from the Scheldt Estuary. *Geostandard and Geoanalytical Research* in press.
- Pichat, S., Douchet, C., Albarede, F., 2003. Zinc isotope variations in deep-sea carbonates from the eastern equatorial Pacific over the last 175 ka. *Earth and Planetary Science Letters* 210, 167-178.
- Pokrovsky, O.S., Viers, J., Freydier, R., 2005. Zinc stable isotope fractionation during its adsorption on oxides and hydroxides. *Journal of Colloid and Interface Science* 291, 192-200.
- Rehkämper, M., Schönbacher, M., Stirling, C., 2001. Multiple Collector ICP-MS: Introduction to Instrumentation, Measurement Techniques and Analytical Capabilities. *Geostandards Newsletter* 25, 23-40.
- Rodushkin, I., Stenberg, A., Andrén, H., Malinovsky, D., Baxter, D.C., 2004. Isotopic fractionation during diffusion of transition metal ions in solution. *Analytical Chemistry* 76, 2148-2151.
- Rosman, K.J.R., 1972. A survey of the isotopic and elemental abundance of zinc. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 36, 801.
- Sappin-Didier, V., Sivry, Y., Munoz, M., Redon, P.-O., Denaix, L., Riotte, J., Dupré, B., in prep. Speciation and mobility of Cd and Zn in contaminated soil by physical micro-characterization techniques, chemical extraction methods and isotopic exchange kinetics. *The Science of The Total Environment*.
- Schafer, J., Blanc, G., Audry, S., Cossa, D., Bossy, C., 2006. Mercury in the Lot-Garonne River system (France): Sources, fluxes and anthropogenic component. *Applied Geochemistry* 21, 515-527.

- Schafer, J., Blanc, G., Lapaquellerie, Y., Maillet, N., Maneux, E., Etcheber, H., 2002. Ten-year observation of the Gironde tributary fluvial system: fluxes of suspended matter, particulate organic carbon and cadmium. *Marine Chemistry* 79, 229-242.
- Sonke, J.E., Sivry, Y., Viers, J., Freydier, R., Dejonghe, L., André, L., Aggarwal, J.K., Fontan, F., Dupré, B., 2008. Historical variations in the isotopic composition of atmospheric zinc deposition from a zinc smelter. *Chemical Geology* In Press, Accepted Manuscript.
- Strelow, F.W.E., 1978. Improved separation of cadmium from indium, zinc, gallium and other elements by anion-exchange chromatography in hydrobromic nitric acid mixtures. *Analytica Chimica Acta* 100, 577-588.
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1995. The geochemical evolution of the continental crust. *Reviews of Geophysics*, 33. American Geophysical Union : Washington, DC, United States, United States, 241 pp.
- Toutain, J.-P., Sonke, J.E., Munoz, M., Nonel, A., Polvé, M., Viers, J., Freydier, R., Sortino, F., Joron, J.-L., Sumarti, S., 2008. Evidence for Zn isotopic fractionation at Merapi volcano. *Chemical Geology*, accepted manuscript.
- Vance, D., Archer, C., Bermin, J., Kennaway, G., Cox, E.J., Statham, P.J., Lohan, M.C., Ellwood, M.J., 2006. Zn isotopes as a new tracer of metal micronutrient usage in the oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, A666.
- Viers, J., Oliva, P., Nonell, A., Gelabert, A., Sonke, J.E., Freydier, R., Gainville, R., Dupre, B., 2007. Evidence of Zn isotopic fractionation in a soil-plant system of a pristine tropical watershed (Nsimi, Cameroon). *Chemical Geology* 239, 124-137.
- Weiss, D.J., Mason, T.F.D., Zhao, F.J., KIRK, G.J.D., Coles, B.J., Horstwood, M.S.A., 2005. Isotopic discrimination of zinc in higher plants. *New Phytologist* 165, 703-710.
- Weiss, D.J., Rausch, N., Mason, T.F.D., Coles, B.J., Wilkinson, J.J., Ukonmaanaho, L., Arnold, T., Nieminen, T.M., 2007. Atmospheric deposition and isotope biogeochemistry of zinc in ombrotrophic peat. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 3498-3517.
- Wilkinson, J.J., Weiss, D.J., Mason, T.F.D., Coles, B.J., 2005. Zinc isotope variation in hydrothermal systems: preliminary evidence from Irish Midlands ore fields. *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists* 100, 583-590.
- Wombacher, F., Rehkaemper, M., Mezger, K., 2004. Determination of the mass-dependence of cadmium isotope fractionation during evaporation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 2349.
- Wombacher, F., Rehkaemper, M., Mezger, K., Muenker, C., 2003. Stable isotope compositions of cadmium in geological materials and meteorites determined by multiple-collector ICPMS. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 4639.
- Zhu, X.K., Guo, Y., Williams, R.J.P., O'Nions, R.K., Matthews, A., Belshaw, N.S., Canters, G.W., de Waal, E.C., Weser, U., Burgess, B.K., Salvato, B., 2002. Mass fractionation processes of transition metal isotopes. *Earth and Planetary Science Letters* 200, 47.

Figure captions

- Figure 1:** Map of the study area and the sampling sites shown as black stars. The hatched zone represents the tailing areas.
- Figure 2:** Depth (cm) and age (year) profiles of $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ (‰) in the Marcenac sediment core (white triangles, considered as the local geochemical background), and in the Cajarc sediment core (black rectangles), 40 km downstream. The Cajarc reservoir sediments display $\delta^{66}\text{Zn}$ values enriched in heavy isotopes relatively to the geochemical background. Three different periods are noticeable in this profile, noted A, B and C.
- Figure 3:** Plot of $\delta^{66}\text{Zn}$ against the mean Zn extraction yield in the six tailing samples, showing the close dependence of the $\delta^{66}\text{Zn}$ signature on the Zn extraction yield. The mean Zn extraction yield corresponds to the average of extraction yields calculated using Mn, Fe, Ca, Mg, K, Na as reference element (see text). For one sample the extraction yield based on Mg is very low (85.4%) compared to the five other values: the grey point represents the mean extraction yield calculated without Mg.
- Figure 4:** Depth (cm) and age (year) profiles of [Zn] (mg/kg, black squares) and $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ (‰, black diamonds) in the Cajarc sedimentary core. Zn contents reported are from Audry & al. (2004c). [Zn] profile shows large variations with few impacts on the $\delta^{66}\text{Zn}$ profile, except the accidental seepage release of 1986 and the contamination decrease which occurred after 1994 due to the remediation efforts. A change of waste-treatment process in 1976-77 is suggested to explain the change of $\delta^{66}\text{Zn}$ values registered in the Cajarc sediments.
- Figure 5:** $\delta^{66}\text{Zn}$ (‰) versus Mn/Zn in the tailings (black triangles), percolating (grey circles), river and Cajarc dam sediments (white and grey diamonds, resp.) and soils (white squares) of the Lot watershed. Mn was used to minimize dilution effects by the geochemical background, as it is enriched in the Zn ores compared to the upper crust (by a factor of 104 and 40 compared to Na and Si, respectively) and also in the tailings.
- Figure 6:** $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ (‰) versus extraction yields « F » (%) in the 6 tailing samples (black triangles), the grey triangle represents the extraction yield recalculated without Mg (see Fig. 2). Hatched lines correspond to the modelled Rayleigh distillation with a fractionation factor $\alpha = 1.00026$ in the solid (black) and gas (grey) phases, considering the ore composition as the starting material. Dotted lines correspond to the modelled Rayleigh distillation with a fractionation factor $\alpha = 1.00012$ in the solid (black) and gas (grey) phases, considering the ore composition as the starting material. The black line corresponds to the modelled Rayleigh distillation with a fractionation factor $\alpha = 1.00062$ in the solid phase, considering the tailing sample with the lighter $\delta^{66}\text{Zn}$ as the starting material.

Tables

Table 1: Sample type, depth (cm), age (year), total (mg/kg) and anthropogenic (%) Zn contents, Zn isotopic composition as $\delta^{66}\text{Zn}$ (‰) and Mn concentrations (mg/kg) of sediments from the cores of Cajarc and Marcenac. Errors on Zinc isotopes represent measurement reproducibility at the 2σ level. When these 2SD uncertainty estimates are smaller than the method's 2SE of 0.04‰, the latter is applied; $\delta^{66}\text{Zn}$ is reported relative to the Lyon JMC 3-0749L Zn standard (Maréchal & al., 1999). Anthropogenic Zn contents are from Audry & al. (2004c).

Sample location	Sample ID	Sample type	Depth (cm)	Date (year)	[Zn] Total (mg/kg)	%Zn _{anthro}	[Mn]* (mg/kg)	$\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ (‰)	$\pm 2\sigma$
Cajarc core									
	Ci(8)	dam sediment	4	2001	732	80.7	761	0.82	0.04
	Ci(10)	dam sediment	6	2000	768	84.9	663	0.75	0.05
	Ci(16)	dam sediment	19.5	1995	3635	94.1	1045	1.29	0.04
	Ci(17)	dam sediment	22	1994	4172	94.8	1186	1.32	0.04
	Ci(20)	dam sediment	34.5	1989	5932	95.8	1389	1.29	0.04
	CT(16)	dam sediment	40	1987	3460	95.6	946	1.21	0.04
	CT(18)	dam sediment	42.5	1986	9729	97.6	2379	1.36	0.05
	CT(20)	dam sediment	50	1982	4533	96.6	893	1.28	0.04
	CT(22)	dam sediment	60	1978	4769	93.7	1559	1.03	0.04
	CT(25)	dam sediment	75	1972	2751	94.5	1321	0.89	0.04
	CT(27)	dam sediment	85	1967	6348	97.2	2616	0.97	0.04
	CT2(22)	dam sediment	98	1962	2751	95.4	884	0.94	0.04
	CT2(25)	dam sediment	113	1956	2336	94.3	716	1.00	0.04
	CT2(27)	dam sediment	123	1952	6876	97.5	1415	1.03	0.04
Marcenac core									
	Mi_3	dam sediment	4.5	2001	118		726	0.33	0.04
	MT_31	dam sediment	62	1977	82		509	0.29	0.06
	MT_43	dam sediment	122	1952	130		615	0.32	0.04
Geochemical background		dam sediment			110			0.31	0.06

* Audry, 2003

Table 2: Sample location and type, total Zn contents (mg/kg) and Zn isotopic composition, $\delta^{66}\text{Zn}$ (‰) of topsoils, stream sediments, tailings and coal ashes. Errors on Zinc isotopes represent measurement reproducibility at the 2σ level. When these 2SD uncertainty estimates are smaller than the method's 2SE of 0.04‰, the latter is applied; $\delta^{66}\text{Zn}$ is reported relative to the Lyon JMC 3-0749L Zn standard (Maréchal & al., 1999). The "Flotation Residue" was not taken into account for the average residue calculation, as this waste is collected when produced, and not impacts the watershed.

Sample location	Sample ID	Sample type	[Zn] Total (mg/kg)	$\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ (‰)	$\pm 2\sigma$
Riou Mort/Lot watershed					
	V1 Sed.	stream sediment	6687	0.91	0.04
	E	stream sediment	1009	0.53	0.04
	V0 Sed.	stream sediment	180	0.32	0.06
	F	stream sediment	108	0.36	0.06
	V0 So.	soil	877	0.48	0.05
	V1 So.	soil	2983	0.42	0.04
	L0	soil	82	0.57	0.04
	C	soil	279	0.40	0.04
	B1	soil	568	0.96	0.04
	B2	soil	639	0.74	0.04
Tailings					
	Dunet	tailing	20814	0.18	0.04
	Igue de Mas	tailing	16788	0.59	0.04
	Dunet_High_Red	tailing	56262	0.63	0.04
	Dunet_High_Black	tailing	36528	0.75	0.04
	Dunet_Low_Fine	tailing	37032	0.77	0.04
	Dunet_Low-Black	tailing	13020	1.49	0.04
	Flotation_Residue	tailing	325481	0.68	0.04
	BT5	coal ashes	2.54 mg/m ³	0.72	
Percolating waters					
	Igue-de-Mas-I-II	percolating water	1.07E+03	1.27	0.04
	Igue-de-Mas-III	percolating water	4.06E+02	1.18	0.04
	Dunet-Channel	percolating water	1.32E+02	1.40	0.04
	Avrge perco. waters	percolating water	5.38E+02	1.28	0.13

Table 3: Total contents (mg/kg) of major elements and Zn isotopic composition, $\delta^{66}\text{Zn}$ (‰) of tailing samples and ZnS ore. The reported extraction yields "F" corresponds to the mean "F" values calculated on the basis of each major element. Errors on Zinc isotopes represent measurement reproducibility at the 2σ level. When these 2SD uncertainty estimates are smaller than the method's 2SE of 0.04‰, the latter is applied; data are reported related to the Lyon JMC 3-0749L Zn (Maréchal & al., 1999).

Sample ID	Sample type	Na (mg.kg ⁻¹)	Mg (mg.kg ⁻¹)	K (mg.kg ⁻¹)	Ca (mg.kg ⁻¹)	Mn (mg.kg ⁻¹)	Fe (mg.kg ⁻¹)	Extraction yield = "F"	$\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ (‰)	$\pm 2\sigma$
ZnS	Zn-ore	333*	1124*	392*	3064*	2105*	19185*		0.16**	0.20
Dunet	tailing	462	2870	1282	9545	561	12854	95.4%	0.18	0.04
Igue de Mas	tailing	164	249	1116	9140	1004	67766	96.7%	0.59	0.04
Dunet_High_Red	tailing	754	11839	6074	56318	4371	122847	97.7%	0.63	0.04
Dunet_High_Black	tailing	734	9204	5915	42160	3841	56361	98.1%	0.75	0.04
Dunet_Low_Fine	tailing	1085	12222	11520	24070	3032	98459	98.3%	0.77	0.04
Dunet_Low-Black	tailing	1170	14549	14412	37875	2814	92259	99.4%	1.49	0.04

* UMICORE, average n=174

** Sonke et al., 2008

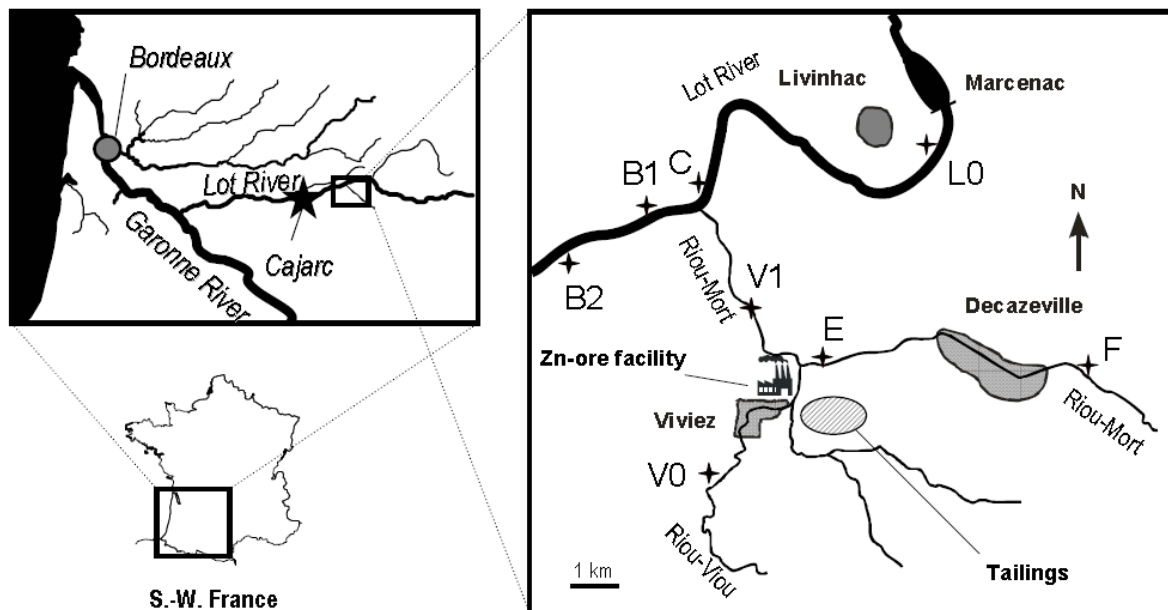
Figures

Figure 1: Map of the study area and the sampling sites shown as black stars. The hatched zone represents the tailing areas.

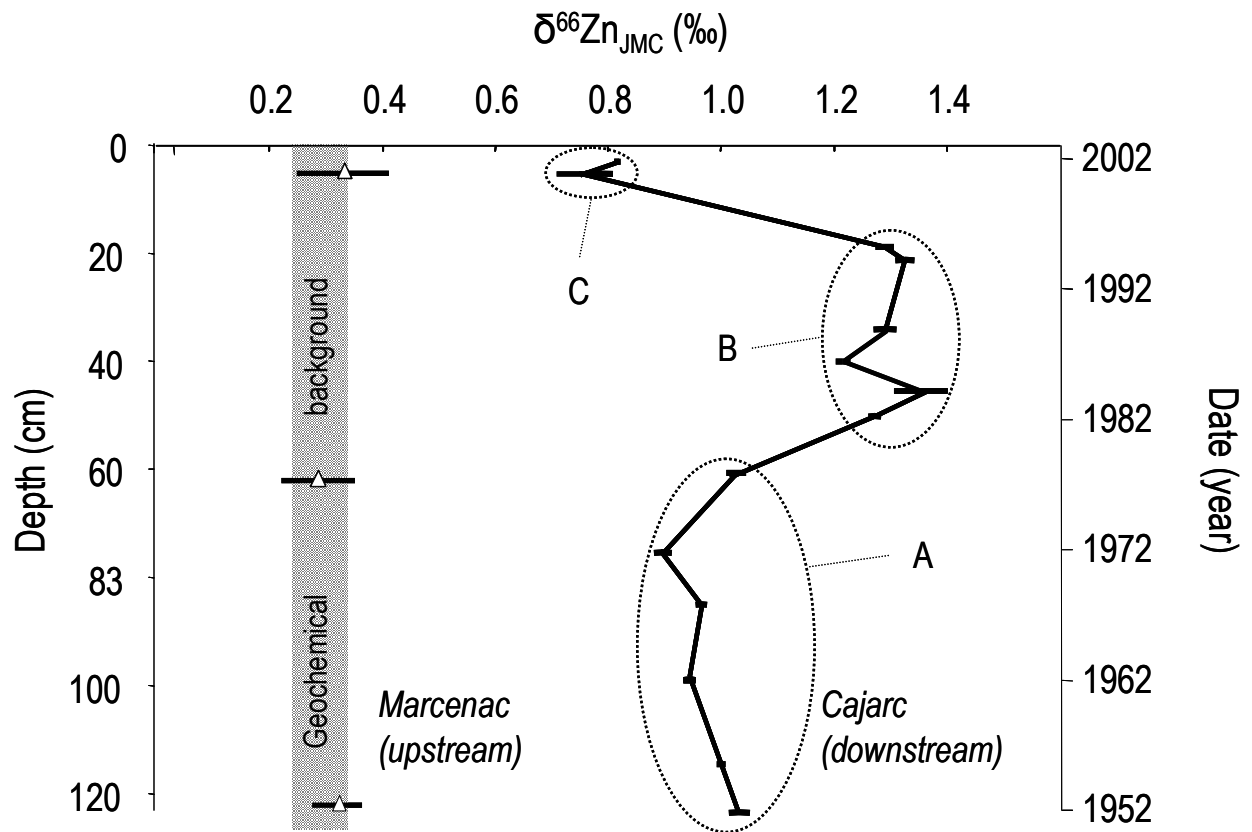


Figure 2: Depth (cm) and date (year) profiles of $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ (‰) in the Marcenac sediment core (white triangles, considered as the local geochemical background), and in the Cajarc sediment core (black rectangles), 40 km downstream. The Cajarc reservoir sediments display $\delta^{66}\text{Zn}$ values enriched in heavy isotopes relative to the geochemical background. Three different periods are noticeable in this profile, noted A, B and C.

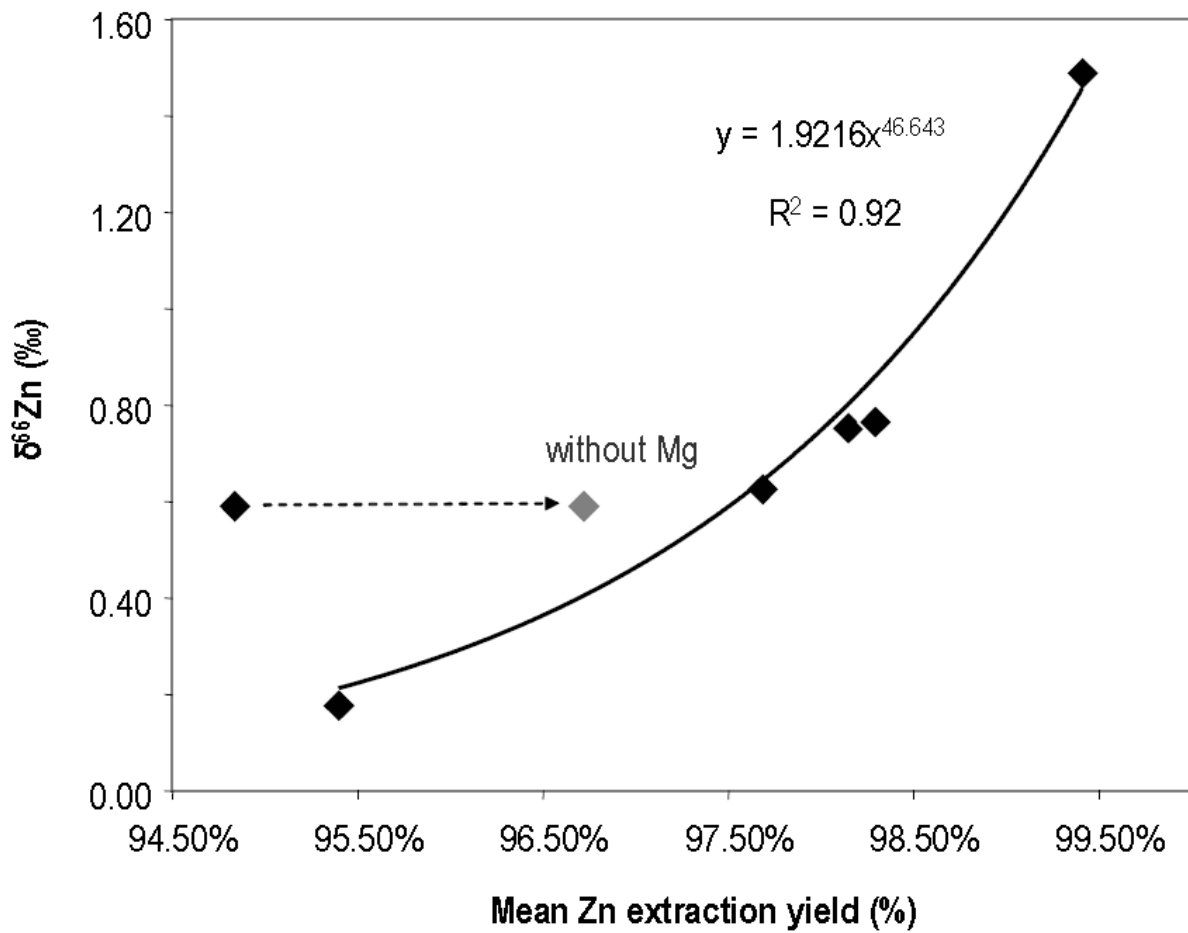


Figure 3: Plot of $\delta^{66}\text{Zn}$ against the mean Zn extraction yield in the six tailing samples, showing the close dependence of the $\delta^{66}\text{Zn}$ signature on the Zn extraction yield. The mean Zn extraction yield corresponds to the average of extraction yields calculated using Mn, Fe, Ca, Mg, K, Na as reference element (see text). For one sample the extraction yield based on Mg is very low (85.4%) compared to the five other values: the grey point represents the mean extraction yield calculated without Mg.

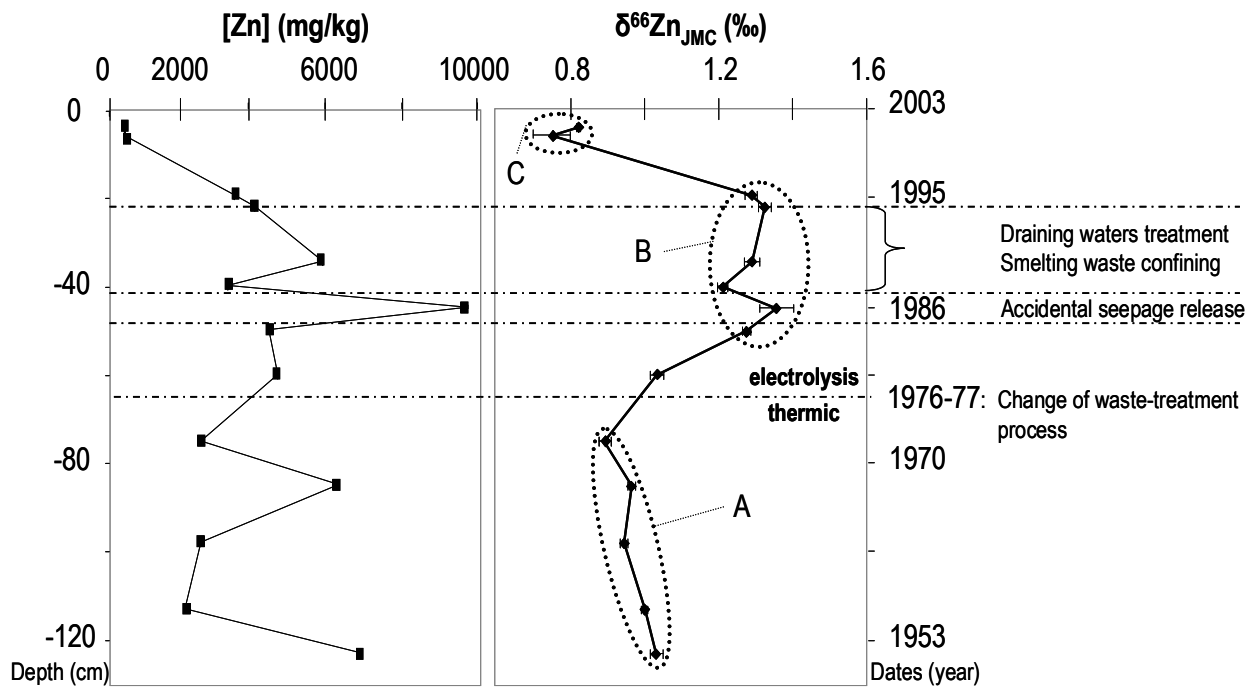


Figure 4: Depth (cm) and age (year) profiles of [Zn] (mg/kg, black squares) and $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ (‰, black diamonds) in the Cajarc sedimentary core. Zn contents reported are from Audry & al. (2004c). [Zn] profile shows large variations with few impacts on the $\delta^{66}\text{Zn}$ profile, except the accidental seepage release of 1986 and the contamination decrease which occurred after 1994 due to the remediation efforts. A change of waste-treatment process in 1976-77 is suggested to explain the change of $\delta^{66}\text{Zn}$ values registered in the Cajarc sediments.

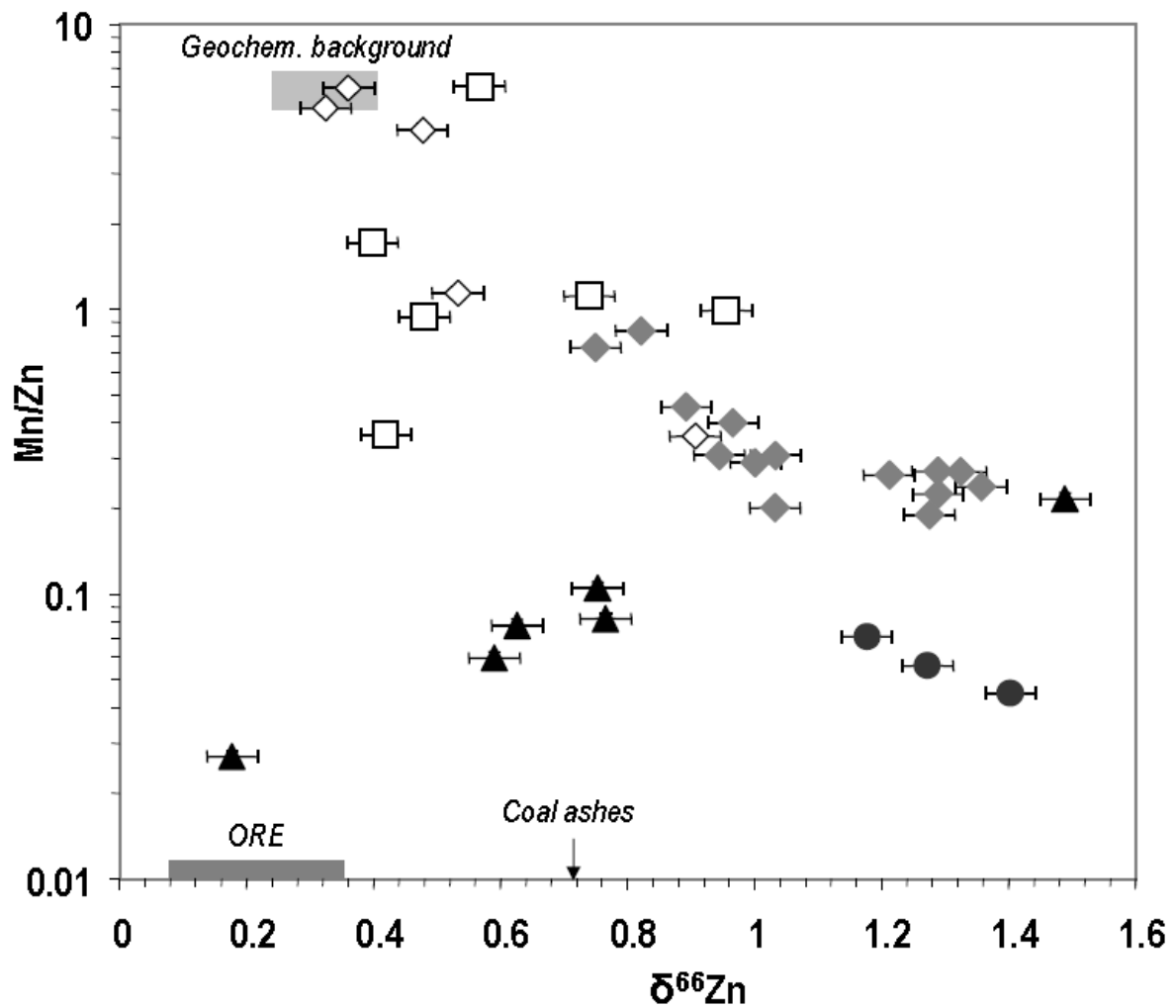


Figure 5: $\delta^{66}\text{Zn}$ (‰) versus Mn/Zn in the tailings (black triangles), percolating (grey circles), river and Cajarc dam sediments (white and grey diamonds, resp.) and soils (white squares) of the Lot watershed. Mn was used to minimize dilution effects by the geochemical background, as it is enriched in the Zn ores compared to the upper crust (by a factor of 104 and 40 compared to Na and Si, respectively) and also in the tailings.

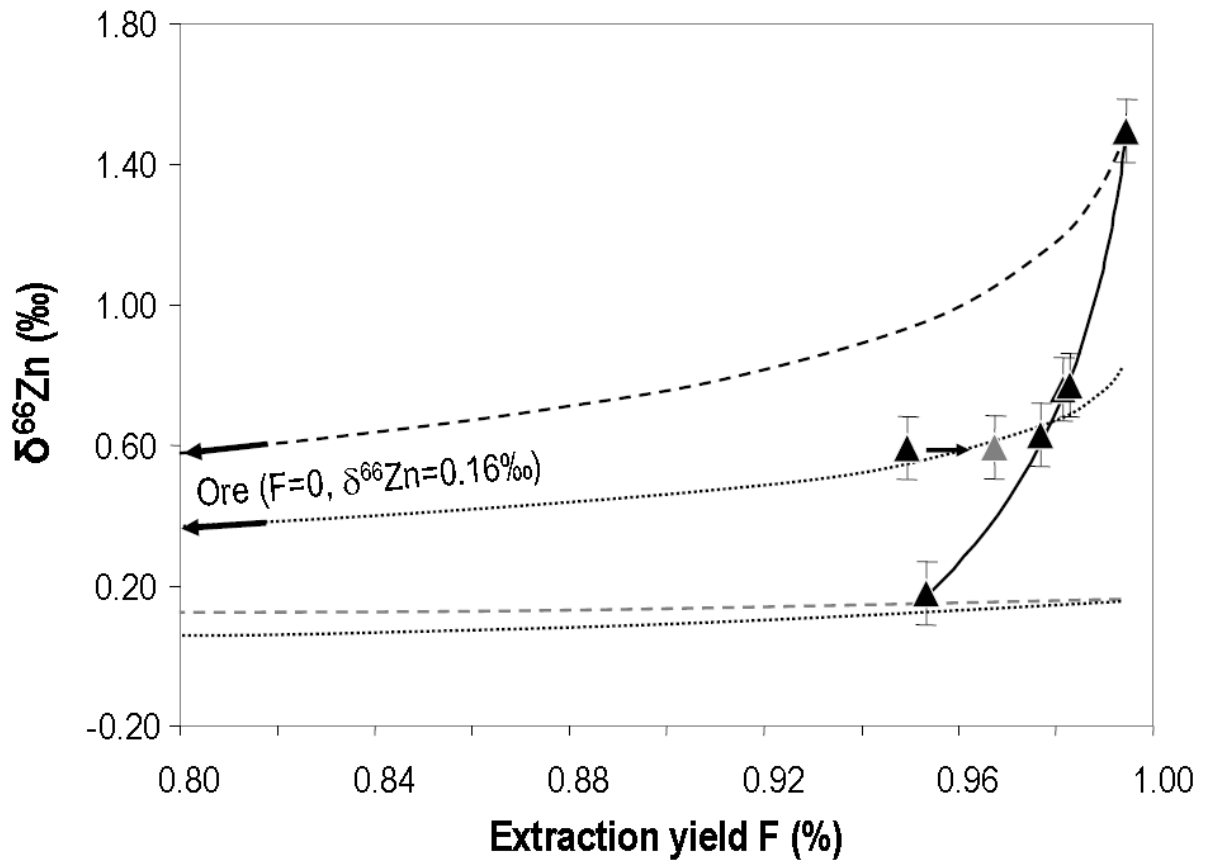


Figure 6: $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ (‰) versus extraction yields « F » (%) in the 6 tailing samples (black triangles), the grey triangle represents the extraction yield recalculated without Mg (see Fig. 2). Hatched lines correspond to the modelled Rayleigh distillation with a fractionation factor $\alpha=1.00026$ in the solid (black) and gas (grey) phases, considering the ore composition as the starting material. Dotted lines correspond to the modelled Rayleigh distillation with a fractionation factor $\alpha=1.00012$ in the solid (black) and gas (grey) phases, considering the ore composition as the starting material. The black line corresponds to the modelled Rayleigh distillation with a fractionation factor $\alpha=1.00062$ in the solid phase, considering the tailing sample with the lighter $\delta^{66}\text{Zn}$ as the starting material.

Chapitre III.3
Usine de Lommel, Belgique

Variations historiques de la composition isotopique du zinc dans des sédiments contaminés par l'activité métallurgique (Sonke, Sivry et al., 2008, *Chemical Geology*, sous presse)

Les sédiments de tourbière analysés ici ont accumulé beaucoup de particules atmosphériques, sont très riches en matière organique (12-60 % masse), sont anoxiques et hautement contaminés en métaux lourds (jusqu'à 4.7 % ms de Zn et 1.1 % ms de Pb) avec une minéralogie contrôlée par les sulfures. Le protocole de séparation du Zn et son analyse isotopique sont les mêmes que précédemment.

Les variations de $\delta^{66}\text{Zn}$ en bas des carottes sont faibles, entre +0.07 ‰ et +0.39 ‰, mais sont néanmoins huit fois supérieures à la reproductibilité externe (± 0.04 ‰). On trouve une bonne correspondance entre les deux carottes. En dépit d'une mobilisation de 30% de Zn vers les couches profondes, aucune preuve de fractionnement isotopique du zinc associé à la diagenèse n'a été trouvée. Les sédiments déposés au début du 20^{ème} siècle ont un $\delta^{66}\text{Zn}$ moyen de $+0.30 \text{ ‰} \pm 0.05 \text{ ‰}$ (2sd, n=5) et un décalage est notable à partir de 1945-1950 avec des $\delta^{66}\text{Zn} = +0.14 \text{ ‰} \pm 0.09 \text{ ‰}$ (2sd, n=7) dans la 2^{ème} moitié du siècle. Afin de comprendre ce décalage des signatures de $\delta^{66}\text{Zn}$ nous avons analysé 32 échantillons de minerais de Zn (sphalérite, ZnS) provenant d'Afrique, d'Australie et d'Europe. Ces échantillons, associés à 29 autres échantillons de sphalérite déjà publiés, donnent une composition isotopique remarquablement homogène. La moyenne de ces valeurs, pondérée par le nombre d'échantillons par mine, donne un $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{ZnS}} = +0.16 \text{ ‰} \pm 0.20 \text{ ‰}$ (2sd, n=10 mines, n=61 analyses) très représentatif de l'ensemble des minerais de Zn (type sphalérite) utilisés dans l'industrie du zinc au 20^{ème} siècle. Avec des valeurs de $\delta^{66}\text{Zn} = +0.31 \text{ ‰}$, les sédiments déposés au début du siècle ont une signature isotopique significativement différente ($p < 0.001$) de la moyenne calculée pour ZnS. C'est pourquoi nous suggérons la présence, dans ces sédiments, de résidus industriels déposés par transport éolien et significativement enrichis en isotopes lourds.

Historical Variations in the Isotopic Composition of Atmospheric Zinc Deposition from a Zinc Smelter.

Jeroen E. Sonke (1), Yann Sivry (1), Jérôme Viers (1), Remi Freydisier (1), Léon Dejonghe (2), Luc André (3), Jugdeep K. Aggarwal (4), Francois Fontan* (1) and Bernard Dupré (1)

(1) Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie, CNRS/IRD/Université Paul Sabatier Toulouse 3, 14 avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France.

(2) Geological Survey of Belgium, Royal Belgian Institute of Natural Sciences, Brussels, Belgium.

(3) Royal Museum of Central Africa, Tervuren, Belgium.

(4) Department of Earth Sciences, UC Santa Cruz, USA

*deceased

Keywords: zinc, stable isotopes, fractionation, industrial, smelter, atmospheric, sediment, sphalerite

Abstract

In order to test the usefulness of stable zinc isotopes as an atmospheric source tracer, we analyzed the zinc isotopic composition of two sediment cores, taken at 1 km distance of the former zinc smelter in Lommel, Belgium. The peat bog lake sediments accumulate mainly atmospheric particles, have high organic matter contents (12-60 wt%), are anoxic and highly contaminated with heavy metals (up to 4.7 wt% Zn, and 1.1 wt% Pb) with a sulfide mineralogical control on mobility. Down core variations in $\delta^{66}\text{Zn}$ (relative to the JMC 3-0749L standard) were small, ranging from +0.07 ‰ to +0.39 ‰, but are nevertheless eight times the external reproducibility of 0.04 ‰. Good agreement was found between the two cores, and despite 30% Zn mobilization to deeper layers, no evidence of associated diagenetic Zn isotope fractionation was found. Sediments deposited in the early 20th century have $\delta^{66}\text{Zn}$ of +0.30 ‰ \pm 0.05 ‰ (2sd, n=5) and a shift takes place between 1945-1950 to $\delta^{66}\text{Zn}$ values of +0.14 ‰ \pm 0.09 ‰ (2sd, n=7) in the 2nd half of the century. In order to understand this shift in $\delta^{66}\text{Zn}$ we analyzed 32 ore-grade sphalerite (ZnS) samples from African, Australian and European origin. Together with 29 published $\delta^{66}\text{Zn}$ values for ore-grade ZnS, we find remarkably homogeneous isotopic compositions, which when averaged for mining location gives $\delta^{66}\text{Zn}$ of +0.16 ‰ \pm 0.20 ‰ (2sd, n=10 mines, n=61 analyses). Early 20th century Zn deposition with $\delta^{66}\text{Zn}$ of +0.31 ‰ is significantly different ($p < 0.001$) from average ZnS $\delta^{66}\text{Zn}$, and we therefore suggest the presence of an atmospheric smelting residue (slag) component, enriched in the heavy Zn isotopes due to Rayleigh type fractionation during Zn refining.

1. Introduction

Exploring the isotopic dimension of elemental cycles is a powerful approach to identify sources and sinks or quantify the physicochemical processes that relate them. Technological advances in inorganic stable isotope measurements, based on multi collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS), have stimulated the exploration of the isotopic variability of elements such as Fe, Zn, Cu, Si, Mg (Johnson et al., 2004). Numerous physicochemical reactions and transformations, i.e. bio-uptake, surface adsorption, precipitation, are accompanied by isotopic fractionation. In environmental contexts, there is substantial interest in using the isotopic variations of Zn, Cd, Cu, and Hg to better constrain natural and anthropogenic sources and contaminant cycling in the geobiosphere. Zn stable isotope measurements by MC-ICP-MS were developed in F. Albarède's lab (Maréchal et al., 1999), and subsequently used by the same group to explore paleo-oceanographic applications (Maréchal et al., 2000; Pichat et al., 2003), ion-exchange mechanisms (Maréchal and Albarède, 2002), and lunar origins (Moynier et al., 2006). Investigations on sample preparation and MC-ICP-MS measurements for Zn have since continued (Archer and Vance, 2004; Chapman et al., 2006; Mason et al., 2004a; Mason et al., 2004b). Zn isotope fractionation has been shown to accompany both inorganic (Pokrovsky et al., 2005) and organic surface complexation (Gelabert et al., 2006), biological uptake and recycling (Bermin et al., 2006; Stenberg et al., 2004; Viers et al., 2007; Weiss et al., 2005; Weiss et al., 2007; Zhu et al., 2002), and ionic diffusion in solution (Rodushkin et al., 2004).

Substantial fractionation of Zn isotopes ($\delta^{66}\text{Zn}$ of -0.17‰ to $+0.64\text{‰}$) was found among early and late hydrothermal deposits of sphalerite (ZnS) in Ireland (Wilkinson et al., 2005), the Alexandrinka volcanic hosted massive sulfide deposits in the Urals (Mason et al., 2005), and selected samples from mines in the French Cevennes (Albarede, 2004). Tracability of natural and anthropogenic zinc has been evaluated using lichens (Cloquet et al., 2006a; Dolgoplova et al., 2006), aerosols (Cloquet et al., 2006a) and peat deposits (Weiss et al., 2007), the latter showing evidence for both source effects and diagenetic Zn mobilization and Zn isotope fractionation due to plant recycling. Anthropogenic zinc was recently found to have $\delta^{66}\text{Zn}$ of $+0.19\text{‰} \pm 0.11\text{‰}$ (2sd) (John et al., 2007), which is similar to sphalerites. The most up to date review of Zn isotopic data is by Cloquet et al (2006a).

To our knowledge, no experimental high temperature studies exist on Zn evaporation or condensation, so we summarize work on other elements in the following. A study on the evaporation of molten Cd into a vacuum at 180°C showed evaporative fraction of Cd isotopes to be enriched in lighter isotopes by a combined equilibrium/kinetic mechanism (Wombacher et al., 2004). Subsequently, Cloquet et al. (2005) reported a heavy Cd isotope depletion, $\delta^{114}\text{Cd}$ of -0.6‰ , in dust phases from a lead smelter, and a concomitant $\delta^{114}\text{Cd}$ of $+0.4\text{‰}$ enrichment of the residual slag phases. A subsequent study on Cd in surficial soils surrounding the zinc smelter in question suggested 3-component mixing between atmospheric

dust, slag and a natural source (Cloquet et al., 2006b). Similar evaporative enrichment of the vapor phase in the lighter isotopes exists for mercury (Brönsted and von Hevesy, 1920; Estrade et al., 2007). Mattielli et al. (2006) found that fine particles from a Pb-Zn smelter chimney were enriched in the lighter Zn isotopes with $\delta^{66}\text{Zn}$ up to -0.63 ‰, and our group recently found Zn refinery slag materials to be enriched in the heavier isotopes with $\delta^{66}\text{Zn}$ up to +1.49 ‰ (Sivry et al., 2008). These studies suggest that industrial high T evaporation and condensation of Zn, Cd and Hg can induce significant isotopic fractionation and offers a potential for anthropogenic source tracing of the dust and slag phases.

In this paper we evaluate the source tracer and industrial fractionation hypothesis by investigating historical variations in Zn isotopes emitted from the Lommel zinc smelter (Belgium). The atmospheric smelter emissions have been deposited during the 20th century in the accumulating sediments of a nearby peat bog lake, and detailed mineralogical, heavy metal, lead isotope and ^{210}Pb age dating information is available elsewhere (Sonke et al., 2003; Sonke et al., 2002). To constrain the interpretation we have also determined the $\delta^{66}\text{Zn}$ of 32 ore-grade sphalerite and 3 galena mineral samples, and their variation will be discussed.

2. Sampling and Methods

2.1. Sampling location and context

Two, sediment cores, labeled B1 and M3 throughout the text, were obtained in 1996 in a small (30 m diameter) peat bog lake within the Maatheide Nature Reserve. The lake is situated 100 m East from the former Lommel zinc smelter area, and 1000 m East from the original smelter chimneys. The prevailing wind direction is from the West and has directly carried historical chimney dust as well ore dust from temporary open-air stock deposits over the targeted lake. Sediment accumulation is considered to be exclusively of atmospheric origin, due to absence of small streams feeding the lake. Post-industrial (after 1974) lack of re-vegetation on the heavy metal contaminated soils (up to 2 wt% Zn, (Nachtegaal et al., 2005; Vangronsveld et al., 1995)) has caused continued exposure of the site to metal inputs by wind-erosion. The two sediment cores were extremely contaminated, with maximum Zn, Pb and Cd concentrations of 4.7, 1.1, and 0.1 wt% respectively. Age-dating was done with combined ^{210}Pb and ^{137}Cs analysis (Sonke et al., 2003). Down core trends in metal concentrations revealed close correlations with historical events, such as World War's I and II, and overall Belgian Zn productivity. Radiogenic lead isotope profiles confirmed the industrial activities as a source of the contaminated sediments, and suggested distinct presence of Australian and possible African-Canadian lead; for further details, see Sonke et al., (2002). Only core M3 probed deeper pre-industrial layers, while core B1 had a higher sedimentation rate and thus better temporal resolution; the cores are regarded as complementary.

Sphalerite (ZnS) specimens were obtained from the Belgian Geological Survey (Brussels, Belgium), the Royal Museum for Central Africa (Tervuren, Belgium) and the Museum of Natural History (Toulouse, France) as well as two academic collections at UC Santa Cruz and the University of Adelaide. Specimens were crushed, handpicked and checked by X-ray diffraction for purity (>90%).

2.2. Sample preparation

Sediment sampling, and measurements of major and trace metal concentrations by quadrupole ICP-MS are detailed elsewhere (Sonke et al., 2003); here we used non-sieved, finely powdered sub samples. Sphalerite (ZnS) and galena (PbS) minerals were finely crushed in an agate mortar. All sediment and mineral samples were dissolved using ultra pure acids. 30-300 mg of sediment and 20 mg of minerals were weighed into 15 ml Savillex beakers such that abundant Zn was available for analysis (1-40 µg). Sediments were digested using the following protocol: 1 ml HNO₃ (25°C), evaporate to dryness, 1 ml H₂O₂ (25°C, 2 times), evaporate to dryness, 1 ml 15 N HNO₃, + 1 ml 28 N HF per 100 mg sample (120°C). Minerals were digested in 4 ml aqua regia (2:1 HCl:HNO₃). Clear solutions were evaporated to dryness, three times refluxed with concentrated HCl, and finally dissolved into 10 ml 3 M HCl for ion chromatography. Several organic rich (~50 wt%) sediment samples contained graphite particles after the digestion procedure that were not susceptible to further breakdown. Based on 100% digestion yields for Zn we concluded that for the strongly acidic (3M HCl) final sample digest, no significant adsorption of Zn takes place onto refractory graphite.

Zn was separated from the sediment and mineral matrices using the AG-1-X8 anion exchange chromatography procedure for Ag, Zn, and Cd (Wombacher et al., 2003). This method elutes Zn in HNO₃/HBr mixture and was used successfully before by Luck (2005) and Moynier (2006). Column loading was limited to <50% of the anion exchange capacity of AG-1-X8 to avoid Zn fractionation during column elution (Chapman et al., 2006). Column yields were checked for each sample by quadrupole ICP-MS, and found to be 100% ± 10%. Zn column elutions were collected in 15 ml Savillex beakers, refluxed with 15 N HNO₃ (3 times) to remove trace BrCl and re-dissolved in 0.05 N HNO₃. Total Zn blanks representative of acid digestion and column chemistry were 10-30 ng for Zn, which is insignificant (<1%) relative to the total amounts of Zn processed (>1000 ng Zn). Zn isotopic analysis in most sediment samples were replicated 3-4 times on at least two different days. Mineral samples were replicated twice.

2.2 MC-ICP-MS measurement protocol

Zn isotopic analysis were performed on a Thermo Finnigan Neptune MC-ICP-MS at the LMTG (Toulouse, France). The introduction interface consisted of standard Ni cones, a double pass Scott spray chamber, an ESI teflon micro-nebulizer operating at $65 \mu\text{L min}^{-1}$, and a CETAC ASX-100 autosampler. A gain and base-line calibration was performed before each analysis session. ^{62}Ni signals were monitored to correct for the potential isobaric ^{64}Ni interference on ^{64}Zn . Each individual sample was bracketed with our in-house $\text{JMC}_{\text{LMTG-1k}}$ inorganic Zn working standard. The Lyon JMC 3-0749L zinc standard, and a fractionated in-house JMC inorganic Zn standard “ $\text{JMC}_{\text{LMTG-10k}}$ ” were analyzed every 12 samples. The 500 ppb Zn samples and bracketing standards were matched within 20% and were doped with NIST Cu 976 at 500 ppb. Instrument blanks were analyzed after each sample and each bracketing standard and on-line subtracted. Typical blank values were 1 mV for ^{64}Zn and 3mV for ^{63}Cu , insignificant relative to typical sample and standard signals of 7 V for ^{64}Zn and 15 V for ^{63}Cu .

The zinc isotopic composition of samples is expressed in the delta notation relative to the Lyon JMC 3-0749L zinc standard:

$$\delta^{66}\text{Zn} = [((^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{sample}} / (^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{JMC}}) - 1] * 1000 \quad (\text{‰})$$

2.3 Analytical quality and error evaluation

2.3.1 mass dependent isotopic fractionation

Instrumental mass bias on the LMTG Neptune is ~ 2.0 and 2.8 ‰/amu for Zn and Cu respectively. During one session (24 h) the drift in the mass bias is typically $< 1\text{‰}$. Mass bias is corrected here using the Cu internal standard and the exponential law. Both simple bracketing and the generalized power law (Maréchal et al., 1999) were tested as alternative mass bias correction methods, but despite acceptable accuracy they generally lead to slightly worse external reproducibility on standards and samples. Three-isotope plots for all samples are given in Figures 1a ($\delta^{66}\text{Zn}$ vs. $\delta^{67}\text{Zn}$) and 1b ($\delta^{66}\text{Zn}$ vs. $\delta^{68}\text{Zn}$). The overall variation in $\delta^{66}\text{Zn}$ in sediment cores B1 and M3 ranges from $+0.07$ to $+0.039 \text{ ‰}$.

2.3.2 *in-house and secondary reference materials*

The methods external reproducibility was evaluated using the two in-house JMC inorganic Zn standards and two reference materials, BCR-1 basalt (USGS, USA) and BCR-CRM 482 lichen (IRMM, Belgium) that were subjected to all chemical handling, including column chromatography (Table 1). Long-term averages for $JMC_{LMTG-1k}$ and $JMC_{LMTG-10k}$, which are Johnson Matthey Company (JMC) inorganic Zn solutions of 1,000 and 10,000 $\mu\text{g g}^{-1}$ respectively, were found to be $\delta^{66}\text{Zn} = -0.10 \text{ ‰} \pm 0.03 \text{ ‰}$ (2sd, n=5) for $JMC_{LMTG-1k}$ and $\delta^{66}\text{Zn} = -10.00 \text{ ‰} \pm 0.03 \text{ ‰}$ (2sd, n=7) for $JMC_{LMTG-10k}$. BCR-1 yielded $\delta^{66}\text{Zn}$ is $0.25 \text{ ‰} \pm 0.04 \text{ ‰}$ (2sd, n=4) and BCR-482 is $0.09 \text{ ‰} \pm 0.04 \text{ ‰}$ (2sd, n=6). These values agree well with recent measurements of the BCR-1 standard reported by Archer and Vance (2004) ($\delta^{66}\text{Zn}$ is $0.20 \text{ ‰} \pm 0.09 \text{ ‰}$), by Cloquet et al. (2006) ($\delta^{66}\text{Zn}$ is $0.32 \text{ ‰} \pm 0.13 \text{ ‰}$ 2sd, n=2), by Viers et al. (2007) ($\delta^{66}\text{Zn}$ is $0.26 \text{ ‰} \pm 0.05 \text{ ‰}$), and by Chapman et al. (2006) ($\delta^{66}\text{Zn}$ is $0.29 \text{ ‰} \pm 0.12 \text{ ‰}$ 2sd, n=8), and of the BCR CRM 482 standard reported by Cloquet et al. (2006) ($\delta^{66}\text{Zn}$ is $0.07 \text{ ‰} \pm 0.1 \text{ ‰}$ 2sd, n=6), and by Viers et al. (2007) ($\delta^{66}\text{Zn}$ is $0.14 \text{ ‰} \pm 0.03 \text{ ‰}$). Based on these four standard materials, the 2sd external reproducibility of the method is 0.04 ‰ for $\delta^{66}\text{Zn}$. This value is similar to the 2se external reproducibility obtained on sediment samples, which ranged from $0.01 \text{ ‰} - 0.06 \text{ ‰}$ (for 3-9 replicates), with an average of 0.03 ‰ . In the remainder of the text and in calculations we adhere to the following international guidelines (Goldstein et al., 2003): we apply the method's 2sd of 0.04 ‰ to all samples, except those samples that replicated worse and which retain their $>0.04 \text{ ‰}$ 2se. The repeatability of column elutions, day-to-day analysis of the same sample and chemical attacks of replicate sample powders is shown in Table 2. Most of the sub-procedural variation was found to be within the methods stated overall external reproducibility of 0.04 ‰ (2SD).

The second in-house standard, $JMC_{LMTG-10k}$ (Lot# 234991E) was found to be heavily fractionated, and enriched in the lighter isotopes by -10.00 ‰ relative to the Lyon JMC 3-0749L standard (Table 3). This phenomena has been observed by other labs for AccuTrace, Romil and SpecPure inorganic Zn standards (Chapman et al., 2006; John et al., 2007; Mason et al., 2004b; Weiss et al., 2007) and in NIST SRM 682 Zn metal (John et al., 2007; Tanimizu et al., 2002). It is of interest to see whether we can resolve the nature of the isotope fractionation mechanism associated with the industrial process that caused the large fractionation. Equilibrium and kinetic mass-dependent fraction mechanisms and the laws that describe them are slightly different. Following Young and Galy (2004), we linearized the measured $\delta^{6x}\text{Zn}$ values for $JMC_{LMTG-10k}$ into 'delta-prime' values, $\delta^{6x}\text{Zn}'$:

$$\delta^{6x}\text{Zn}' = 10^3 \ln((\delta^{6x}\text{Zn} + 10^3)/10^3)$$

and then calculated ‘capital delta-prime’ values, $\Delta^{67}\text{Zn}'$ and $\Delta^{68}\text{Zn}'$, which are the deviations of measured $\text{JMC}_{\text{LMTG-10k}}$ $\delta^{6x}\text{Zn}'$ data points from the theoretical equilibrium mass fractionation line:

$$\Delta^{67}\text{Zn}' = \delta^{67}\text{Zn}' - 1.4789 \delta^{66}\text{Zn}'$$

$$\Delta^{68}\text{Zn}' = \delta^{68}\text{Zn}' - 1.9421 \delta^{66}\text{Zn}'$$

where 1.4789 and 1.9421 refer to the slopes of the theoretical equilibrium mass fractionation lines in $\delta^{66}\text{Zn}'$ vs $\delta^{67}\text{Zn}'$, and $\delta^{66}\text{Zn}'$ vs $\delta^{68}\text{Zn}'$ space respectively. Results are given in Table 3. Figure 2a and 2b shows a zoom of the seven $\text{JMC}_{\text{LMTG-10k}}$ measurements in linearized 3-isotope space relative to the theoretical equilibrium and kinetic mass fractionation lines. $\text{JMC}_{\text{LMTG-10k}}$ $\delta^{66}\text{Zn}'$ vs. $\delta^{67}\text{Zn}'$ data pairs are not significantly different from the kinetic mass fractionation line, illustrated by the measured slope of 1.4915 ± 0.0021 (2sd) being equal within error to the theoretical kinetic slope of 1.4900. $\delta^{66}\text{Zn}'$ vs $\delta^{68}\text{Zn}'$ data pairs also lie close to the kinetic fractionation line, but the measured slope of 1.9793 ± 0.0045 (2sd) is slightly but significantly higher than the theoretical slope of 1.9711. Figure 2c illustrates the same observations in terms of $\Delta^{67}\text{Zn}'$ and $\Delta^{68}\text{Zn}'$ values. A possible explanation for the $\Delta^{68}\text{Zn}'$ and associated $\delta^{68}\text{Zn}'/\delta^{66}\text{Zn}'$ slope deviations could lie in neglecting second-order mass-bias terms, a starting material of $\text{JMC}_{\text{LMTG-10k}}$ that was different from the presumed origin of 0 ‰, or other analytical errors in the sub 10ppm range. Despite the slight offset for $\Delta^{68}\text{Zn}'$, these data strongly suggest that $\text{JMC}_{\text{LMTG-10k}}$ is the result of an industrial process that displays 100% kinetic isotope fractionation. Except for Mg evaporation from Si liquids (Young et al., 2002), experimental metal purification by vacuum distillation rarely attains pure kinetic isotope fractionation conditions, i.e. Cd (Wombacher et al., 2004), Hg (Brönsted and von Hevesy, 1920; Estrade et al., 2007). We therefore suggest that processes other than distillation lie in the origin of the observed kinetic Zn isotope fractionation of $\text{JMC}_{\text{LMTG-10k}}$, electrochemistry being a potential candidate (John et al., 2007). The absolute variation in Zn isotopic composition of the natural sediment and mineral samples was too small to discern equilibrium from kinetic fractionation processes.

3. Results and discussion

3.1 sediment cores

Figure 3 summarizes the newly obtained $\delta^{66}\text{Zn}$ profiles for cores M3 and B1 (data in Table 4), together with previously published data for total Zn and Pb concentrations and $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ isotope ratios (Sonke et al., 2002). The overall variation in Zn isotopic composition is small, between +0.07 ‰ and +0.39 ‰, but nevertheless eight times the

methods external reproducibility of 0.04 ‰. An excellent agreement exists between cores B1 and M3 for similar depositional ages. The deeper, pre-industrial Zn levels in core M3 (> 50 cm deep) have an average $\delta^{66}\text{Zn}$ of $+0.31 \text{ ‰} \pm 0.09 \text{ ‰}$ (2sd, n=4), which is similar to the geochemical background in the French Massif Central with $\delta^{66}\text{Zn}$ of +0.29 to +0.36 ‰ (Sivry et al., 2008), and to a variety of continental crust type rocks and sediments including basalts, black shales and Atlantic sediments (Wilkinson et al., 2005). Core B1 and M3 sediments deposited during the 20th century and contaminated with >99% anthropogenic heavy metals, carry two distinct $\delta^{66}\text{Zn}$ values of $+0.31 \text{ ‰} \pm 0.05 \text{ ‰}$ (2sd, n=5) and $+0.14 \text{ ‰} \pm 0.09 \text{ ‰}$ (2sd, n=7) in the first and second half of the century respectively. Sample B12 at 11.5cm, and dated at 1945 ± 5 (2sd) AD is the first sample that contains anthropogenic Zn with $\delta^{66}\text{Zn}$ of +0.17. The last sample falling in the ‘high $\delta^{66}\text{Zn}$ ’ group is B14 at 13.5cm, dated at 1937 ± 6 (2sd) AD. Since the smelter was largely inactive during WWII, we suggest that the exact period of change reflects some event that took place between 1945 and 1950. Finally, downward mobilized Zn in both cores B1 and M3 have $\delta^{66}\text{Zn}$ of +0.19 ‰ and +0.16 ‰ at depths of 36.5 cm and 31 cm.

3.2 Diagenetic Zn mobility

Archives of atmospheric deposition, such as accumulated peat, ice or sediments require careful evaluation of post-depositional processes, before meaningful conclusions can be made about depositional fluxes and trends therein. Weiss et al., (2007) recently showed that in three peat cores sampled at natural, mining and smelting impacted sites in Finland, elementary Zn was significantly mobilized and transported downcore. The mobilized Zn was enriched in the heavier isotopes up to +1.17‰ for $\delta^{66}\text{Zn}$.

We have shown previously (Sonke et al., 2002) that deep levels in core M3 represent pre-industrial sediment layers with crustal ratios (4.1 and 0.016 (Wedepohl, 1995)) for Zn/Sc and Zn/Ti: 5.3 and 0.01 respectively in core M3. Ti was used to discern natural from anthropogenic Zn in the recent smelter impacted sediments layers according to the approximation (Shotyk, 1996): $\text{Zn}_{\text{ant}} = \text{Zn}_{\text{tot}} - \text{Ti}_{\text{smp}} * (\text{Zn}/\text{Ti})_{\text{M3-deep}}$. Similar to Weiss’ study we found a significant mobilization of 30% of Zn and other heavy metals: Zn>Fe>Co>Ni>Cd>As>Cu>Pb>Tl>Ag. The extent of elemental mobilization correlates qualitatively with the respective sulfide mineral solubility products, indicating the control of reduced sulfur species over metal mobilization. This is illustrated in Figure 4, which is a scanning electron microprobe backscatter image (2 x 1.5 mm) of a thin section of core B1 at 14 cm depth. All bright (white) spots are sulfur minerals, including 10-50 μm framboidal pyrites rich in Zn and 1<100 μm sphalerites and minor PbSO (lead-sulfoxides) and CuFeS₂ (see details in Sonke et al., 2002). Limited Pb mobility (0.8%) and quasi-exponential ²¹⁰Pb profiles allowed for accurate age-determinations of cores B1 and M3 (Sonke et al., 2003). The ²¹⁰Pb age of 1890 ± 25 (2sd) for the first major Zn and Pb peak at 23cm (core B1) is not

significantly different from the first major production years before WWI (1904-1914), and additional Zn concentration minima and maxima correspond to well-documented historical trends in smelter production (Schmitz, 1979). Therefore, contrary to Weiss et al., we find no significant vertical translation of Zn contamination peaks down the sedimentary column. The $\delta^{66}\text{Zn}$ signatures of mobilized Zn in the pre-industrial sediment layers are 0.16 ‰ (core M3, 31 cm) and 0.19 ‰ (core B1, 36.5 cm) respectively. These values are not significantly enriched in the heavier isotopes relative to the source of this Zn in upper sediment layers. Rather, they reflect within error (0.04 ‰, 2sd) the weighted average of anthropogenic $\delta^{66}\text{Zn}$ of 0.20‰ (core B1, 0-24cm). Therefore, the significant downward mobilization of Zn due to dissolution and re-precipitation of sulfide minerals does not appear to have introduced measurable Zn isotopic fractionation. The presence/absence of Zn isotopic fractionation in natural to moderately polluted ombrotrophic peat (Weiss et al., 2007) versus our heavily contaminated organic sediments is likely related to the 250 fold difference in maximum Zn concentrations between both studies. Zn mobility in low level impacted peat involves nutrient cycling and organic surface complexation processes (Weiss et al., 2007). Although these two processes are likely present in cores M3 and B1, Zn mobility is mainly controlled by mineral dissolution and re-precipitation.

Given that post-depositional processes have not significantly perturbed the Zn isotopic signature of smelter fall-out in cores B1 and M3, we can embark on possible interpretations of the increasingly heavy Zn isotopic composition with core B1 depth (Fig. 3). Three explanations of interest are: 1. natural variations in $\delta^{66}\text{Zn}$ in sphalerite ores before industrial Zn refining, and 2. fractionation of Zn isotopes by high temperature pyrometallurgical Zn refining, notably due to condensation – evaporation reactions. 3. impact of technological extraction and emission control technology on industrial Zn isotope fractionation.

3.4 Historical Belgian ore imports

The overall $\delta^{66}\text{Zn}$ variation in core B1 of 0.06 – 0.39 ‰ falls within the literature range of $\delta^{66}\text{Zn}$ summarized by Wilkinson et al. (2005) for sphalerites: -0.17 ‰ – 0.64 ‰ (including data from Mason et al., 2006 and Albarede, 2004). These variations were sufficient to pursue further measurements of sphalerite $\delta^{66}\text{Zn}$ within the context of this study. Historical literature on the Belgian heavy metal industry confirms that multiple (up to twenty on a given day) sphalerite sources are combined into ore concentrates. Such mixing practices tend to homogenize the overall isotopic signature of the concentrate. Three interesting exceptions apply to Belgian sphalerite ore imports, when large amounts of ore coming from one particular country have dominated over an extended period of time. The text “La Campine Industrielle (1923)” remarks that 20th century ore import up until 1923 were mainly from Australia. This is confirmed by Breemersch (1952) who states that before WWI, ores ‘were practically exclusively Australian’. For the post-WWII period Breemersch (1952) reports that

in 1949 one-third of ore imports originated in the Katanga region of RDC (“République démocratique du Congo”, former Belgian Congo), and that in 1952 the ‘majority of ores’ come from Belgian Congo. Subsequently, in the 1960’s and 1970’s ore imports predominantly (50-60%) originated in the Canadian Bathurst district (Luc Groothaert, former director at Lommel-Overpelt, personal communication). Finally, the period between WWI and WWII can perhaps best be characterized by the creation of the ‘Société Générale des Minerais’, an organization aimed at diversifying ore-imports in order to avoid repetition of import problems typical of the WWI period (Breemersch, 1952). Subsequently, no particular country appears to have dominated ore imports during this period.

We have shown that radiogenic lead isotope signatures in core B1 largely reflect the historical ore import trends described above (Sonke et al., 2002). For illustration, core B1 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ profiles (Fig. 3) show three different plateaus: 1. high values of 2.152 ± 0.004 in sediments dated around the turn of the 20th century (1858-1915), suggesting the presence of Australian lead, 2. intermediate values of 2.133 ± 0.002 in sediments dated at 1915-1963, which identify no particular source in particular, and 3. the lowest values of 2.125 ± 0.002 in recent sediments (1960-present). In a three-isotope diagram of $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (not shown, see Sonke et al., 2002) the latter period requires the presence of a Pb-isotope end-member that corresponds to both Congolese and Canadian ores, and thus corroborates historical documentation. One implication of the close resemblance between historical ore imports and local atmospheric Pb isotope deposition is that, at least for Belgium, zinc ore imports at the national level bear a close relationship with zinc ores processed at one individual zinc smelter.

3.5 $\delta^{66}\text{Zn}$ variations in sphalerite (ZnS) minerals

Based on the agreement between historical literature data on Belgian Zn imports and the core B1 historical Pb isotope deposition trends, we have selected Australian, African, and diverse European sphalerite and select galena ores for Zn isotopic analysis. Results are given in Table 5, and summarized together with literature data from Albarède (2004), Wilkinson et al. (2005), and Mason et al. (2005) in Figure 5. All of the newly measured $\delta^{66}\text{Zn}$ in sphalerites cover a narrow range from -0.06 ‰ to +0.45 ‰ that is similar to previously published values ranging from -0.17 ‰ to +0.64 ‰ (Albarède, 2004; Mason et al., 2005; Wilkinson et al., 2005). To facilitate a comparison of $\delta^{66}\text{Zn}$ in ore-grade sphalerite from these diverse studies we made the following selections. Only major ore body $\delta^{66}\text{Zn}$ data from Wilkinson et al. (2005) for the Irish ore-field is included. Only ore-grade sphalerite $\delta^{66}\text{Zn}$ represented by the hydrothermal chimney HV-1 (>55% sphalerite) from Mason et al. (2005) for the Alexandrinka volcanic hosted massive sulphide (VHMS) deposit, southern Urals, is included. Data from Archer and Vance (2003) on microbially-mediated sulphide ores with fractionated $\delta^{66}\text{Zn}$ values are not included here. None of the mean sphalerite $\delta^{66}\text{Zn}$ represented by these

different deposits or mines are significantly different from one another at the 2 sigma level (95% confidence interval), except for the Belgian and VHMS deposits ($p < 0.02$). The grand average of all ore-grade sphalerite $\delta^{66}\text{Zn}$ measurements is $+0.13 \text{ ‰} \pm 0.24 \text{ ‰}$ (2sd, $n=61$). A histogram of all 61 ore-grade sphalerite $\delta^{66}\text{Zn}$ analysis is shown on top of Figure 5 and yields a bi-modal distribution due to the presence of 3 Belgian and 4 French sphalerites with $\delta^{66}\text{Zn}$ in the range of $+0.33$ to $+0.45 \text{ ‰}$. The average $\delta^{66}\text{Zn}$ of all ZnS measurements favors mines for which a lot of samples have been analyzed. In order to correct for this we derive a ‘mine’ averaged global $\delta^{66}\text{Zn}$ value which puts equal weight on a given mine and yields $\delta^{66}\text{Zn}$ of $+0.16 \text{ ‰} \pm 0.20 \text{ ‰}$ (2sd, $n=10$ mines). The latter value should be representative of major ore body ZnS, global Zn emissions from mining activities and sphalerite ore concentrates before refining. Our findings do not contradict the Wilkinson et al. (2005) study that finds significant Zn isotope fractionation taking place during early and late stages of ore formation. Rather, it confirms their suggestion that Zn isotopes may serve as an exploration tool. For example, relative to the average $\delta^{66}\text{Zn}$ $+0.16 \text{ ‰} \pm 0.20 \text{ ‰}$ (2sd) (histogram and shaded column in Fig. 6), any prospected values $< -0.04\text{‰}$ or $> +0.36\text{‰}$ have less than 5% chance (2σ confidence interval) of representing a major ore body.

Figure 6 illustrates the relative position of core B1 $\delta^{66}\text{Zn}$ data to the global sphalerite ore $\delta^{66}\text{Zn}$ histogram within the historical framework of Pb isotope data. Relative to the newly defined major ore body sphalerite $\delta^{66}\text{Zn}$ of $+0.16 \text{ ‰} \pm 0.20 \text{ ‰}$ (2sd), the significantly ($p < 0.001$) isotopically heavy Zn in the contaminated core B1 sediments from the first half of the 20th century ($\delta^{66}\text{Zn}$ of $+0.30 \text{ ‰} \pm 0.05 \text{ ‰}$ (2sd, $n=5$)) cannot be explained by natural variations in the sphalerite ores used. In particular the absence of anomalously high $\delta^{66}\text{Zn}$ in Australian ZnS (and PbS), which dominated early 20th century imports, suggests that other factors are responsible for the 1945-1950 shift in atmospheric $\delta^{66}\text{Zn}$ around the Lommel smelter. Despite an apparent visual correlation between $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ and $\delta^{66}\text{Zn}$ in Fig. 6, a correlation coefficient r^2 of only 0.55 applies. Additional arguments against $\delta^{66}\text{Zn}$ as a sphalerite source tracer in core B1, are therefore the non-synchronous changes in Pb and Zn isotopic compositions: the major $\delta^{66}\text{Zn}$ shift from $+0.29 \text{ ‰}$ to $+0.18 \text{ ‰}$ takes place in 1945-1950, while $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ changes from 2.134 to 2.128 only in 1960-1964.

3.6 industrial Zn fractionation and emission control

Based on Cd isotope measurements of smelter dust and residue (slag) Cloquet et al. (2005) suggested that high temperature industrial processes involving evaporation and condensation may fractionate Cd isotopes. Dust phases were found to be enriched in the lighter isotopes, while slags are enriched in the heavier isotopes. They followed up their work with a tracer study of fractionated Cd isotopes in soils around a smelter site (Cloquet et al., 2006b). Similar findings have since appeared for Zn isotopes with a $\delta^{66}\text{Zn}$ value of -0.63 ‰ of dust from a smelter chimneystack and $\delta^{66}\text{Zn}$ values ranging from -0.52 ‰ to $+0.02 \text{ ‰}$ for

<10 μm aerosols in the vicinity of the smelter (Mattielli et al., 2006). Recent work by our group finds abundant evidence for heavy $\delta^{66}\text{Zn}$ compositions of zinc refinery tailings at the former Viviez smelter (France) with values ranging from +0.18 ‰ to +1.49 ‰, and downstream sediments carrying polluted $\delta^{66}\text{Zn}$ values of +0.83 ‰ to +1.38 ‰ (Sivry et al., 2008). Experimental work on Cd and Hg evaporation from a liquid metal source into a vacuum confirms the enrichment of metal vapors by the lighter isotopes and residues in the heavier isotopes (Brönsted and von Hevesy, 1920; Estrade et al., 2007; Wombacher et al., 2004). It is therefore likely that the heavy isotopic composition of Zn in the 1904-1945 period of core B1 ($\delta^{66}\text{Zn}$ of +0.30 ‰ \pm 0.05 ‰ (2sd, n=5) reflects the presence of slag material with an isotopic composition similar to those observed in the French case study (Sivry et al., 2008). A mass balance between a sphalerite endmember (+0.16 ‰) and a slag endmember (+0.85 ‰) would then suggest the presence of \sim 20% slag material among the atmospheric dust phases. Such a large contribution of sphalerite endmember to atmospheric dust is likely related to the continuous open-air storage of ore-concentrates. The question ‘why a change in the ore vs. slag mass balance took place between 1945-1950’ is difficult to answer. Either the slag endmember composition changed and became less enriched in heavy Zn isotopes, or the contribution of slag material to the atmospheric dust phases reduced dramatically. Both will be discussed in the following.

Assuming a constant positive $\delta^{66}\text{Zn}$ of slag material, the following hypothesis satisfies a decrease in slag contribution to the overall atmospheric dust flux. Up until the 1950's Zn smelting was done with so called ‘horizontal muffle furnaces’, which were loaded with a fine mixture of ZnO and coal and then heated from the outside to 1300°C, inducing Zn^{2+} reduction into $\text{Zn}^0_{(\text{g})}$ and coal oxidation into $\text{CO}_{(\text{g})}$. The Zn is mobilized as vapor through a steel pipe towards a condenser where liquid Zn metal condenses. Past the condenser, the CO is evacuated through a ‘dust pipe’ where at lower temperature the remaining Zn sublimates as aerosols, and CO is combusted to CO_2 . Roughly 1% of total Zn is evacuated with CO_2 to the smelter smokestack and finally the environment. A total of 128 muffle furnaces were in use, and had an average lifetime of 28 days. A consequence of muffle furnace breakdown was that the charge of ZnO and C would fall into the heating furnace and be directly evacuated through the smokestack into the environment. Therefore with 4.6 furnaces (128/28) breaking every day at approximately the midway point of refining, 1.8% (4.6/128*0.5) of the daily ZnO tonnage would have been ejected into the environment. Even at the midway point, 50% of $\text{Zn}^0_{(\text{g})}$ with light isotopic composition has already been recovered, suggesting that the overall $\delta^{66}\text{Zn}$ of ZnO and slag exiting through the chimney could have been enriched in the heavy Zn isotopes. Sivry et al. (2008) have fitted a kinetic fractionation factor for Rayleigh evaporation of Zn during refining and found $\alpha_{\text{slag-vapor}}$ of 1.0002-1.0004 to best explain their heavy isotope enriched slag materials. Applying the same fractionation factors here, a ZnO starting composition of +0.16 ‰ (average ore-grade sphalerite), and a 50% Zn extraction (f=0.5) yields a corresponding residue with $\delta^{66}\text{Zn}$ of +0.32 ‰ to +0.44 ‰ (Figure 7). This corresponds well with the average $\delta^{66}\text{Zn}$ of +0.30 ‰ of the core B1 sediments under

discussion and permits an additional large contribution (up to 50%) of sphalerite from ore-concentrate storage to the overall smelter Zn emissions. Importantly, starting in 1949 oven technology was modernized permitting the quoted drop in Zn losses to 5-6% due to an increased furnace lifetime. Consequently, less catastrophic releases of furnace contents into the chimneystack took place starting in this period. From ~1960 on, dust precipitators and wet scrubbers were installed in the Lommel and Overpelt smelters to reduce H₂SO₄ and heavy metal emissions. This, however, post-dates the historical change in Zn isotopic composition recorded in core B1 by 10-15 years. In summary, technological advances are the most likely to have changed the isotopic composition of atmospheric dust emissions. More research is needed to confirm this.

4. Conclusions and outlook

Based on previously published studies (Brönsted and von Hevesy, 1920; Cloquet et al., 2006a; Cloquet et al., 2006b; Estrade et al., 2007; John et al., 2007; Mattielli et al., 2006; Sivry et al., 2008; Wilkinson et al., 2005; Wombacher et al., 2004) and the present work, we have outlined in Figure 8 a schematic diagram of our current state of knowledge on Zn isotopic variation in the anthropogenic Zn cycle. Key observations made thus far are:

The homogenous isotopic composition of ore-grade sphalerite: $\delta^{66}\text{Zn}$ of $+0.16\text{‰} \pm 0.20\text{‰}$ (2sd).

The homogenous isotopic composition of bulk anthropogenic Zn metal: $\delta^{66}\text{Zn}$ of $+0.19\text{‰} \pm 0.11\text{‰}$ (2sd) (John et al., 2007), suggesting transfer of the ore-grade sphalerite signature to produced metal, in line with >85% refining efficiencies.

The enrichment of refractory smelting residues, so called 'slags', in the heavy Zn isotopes: $\delta^{66}\text{Zn}$ $+0.85\text{‰} \pm 0.74\text{‰}$ (2sd).

The enrichment of chimneystack dust in the lighter Zn isotopes: up to $\delta^{66}\text{Zn}$ of -0.63‰ . Possible particle-size controlled isotopic composition of atmospheric deposition: near-field (<1 km) deposition of particles > 10 μm and $\delta^{66}\text{Zn}$ of $+0.02\text{‰}$ to $+0.39\text{‰}$. Far-field (1-5 km) deposition of particles < 10 μm and $\delta^{66}\text{Zn}$ of -0.52‰ to $+0.02\text{‰}$.

Chemical and physical erosion of smelter tailings with positive $\delta^{66}\text{Zn}$, confers an overall similar positive isotopic composition onto particulate Zn leaving an industrialized catchment.

The global $\delta^{66}\text{Zn}$ sphalerite ($\delta^{66}\text{Zn}$ $+0.16\text{‰}$) and anthropogenic Zn metal averages ($\delta^{66}\text{Zn}$ $+0.19\text{‰}$) are similar to urban aerosols (PM-10 and bus air filters) with $\delta^{66}\text{Zn}$ $+0.12\text{‰} \pm 0.21\text{‰}$ and city waste combustor flue gases with $\delta^{66}\text{Zn}$ $+0.13\text{‰} \pm 0.12\text{‰}$ (Cloquet et al., 2006a). It appears therefore that the global pool of anthropogenic Zn emissions, including mining dust, waste combustion, automotive fuel and brake emissions clusters around $\delta^{66}\text{Zn}$ values of $+0.1$ to $+0.2\text{‰}$. As such, anthropogenic Zn is slightly less enriched in the heavier

isotopes than the currently available range of +0.15‰ to +0.40‰ for crustal rocks and sediments (basalts, black shales, sediments, see Wilkinson et al. (2005) for a histogram; also various MORB at +0.25‰ (Ben Othman et al., 2006) and granitoids at +0.41‰ and +0.47‰ (Viers et al., 2007). A t-test based on location averaged, i.e. equally weighted, ZnS (n=10) and crustal (n=20) sample populations indicates a significant difference of the means at the $p < 0.01$ level (total# analyses, 114). Similar values to anthropogenic Zn were obtained for loesses from USA, China, Europe with $\delta^{66}\text{Zn}$ from +0.2‰ to +0.3‰ (Ben Othman et al., 2001) and Saharan loess at +0.17‰ (Maréchal et al., 2000). Rain samples from Montpellier had $\delta^{66}\text{Zn}$ of -0.1 and -0.2 ‰ (suggested to be automotive by Cloquet et al., 2006a) and more rural areas had $\delta^{66}\text{Zn}$ of 0 to 0.15 ‰ (Luck et al., 1999). These observations suggests that anthropogenic Zn emissions at least partly overlap with natural Zn in the continental crust, and that discerning the two requires large sample sizes. Contrarily, the traceability of zinc industrial waste products, e.g. slag residues and chimney dust, is enhanced by the substantial isotopic fractionation that accompanies Zn refining.

5. Acknowledgements

This contribution is dedicated to Francois Fontan who passed away in 2007. We would like to thank Stan White for donation of galena sample BH-4, and Andreas Schmidtumm for galena samples BH-1 and BH-3. Remi Freydier is warmly acknowledged for technical assistance on the LMTG Neptune. Luc Groothaert, former research director at Lommel, is thanked for detailed information on industrial practices in the Kempen region. The ‘Kempenland Museum’ personel is thanked for their assistance; all referenced literature on the Kempen Zn industry can be found at the Museum. A review by Mark Rehkämper helped improve this paper. This work was funded by Marie Curie grant MEIF-CT-2004-011207 and Synthesys grant BE-TAF-1103 to JES.

References

- Albarede, F., 2004. The stable isotope geochemistry of copper and zinc. In: C.M. Johnson, B.L. Beard and F. Albarede (Editors), *Geochemistry of non-traditional stable isotopes*. Mineralogical Society of America, Geochemical Society.
- Archer, C. and Vance, D., 2004. Mass discrimination correction in multiple-collector plasma source mass spectrometry: an example using Cu and Zn isotopes. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19: 646-656.
- Ben Othman, D., Luck, J.M., Bodinier, J.L., Arndt, N.T. and Albarède, F., 2006. Cu-Zn isotopic variations in the Earth's mantle., *Goldschmidt Conference*, Melbourne, Australia.
- Ben Othman, D., Luck, J.M., Grousset, F. and Rousseau, D., 2001. Cu, Zn (and Pb) isotopes in aerosols and loesses., *11th European Union of Geosciences Conference*, pp. 688.
- Bermin, J., Vance, D., Archer, C. and Chapman, J.B., 2006. The determination of the isotopic composition of Cu and Zn in seawater. *Chemical Geology*, 226: 280-297.
- Brönsted, J.N. and von Hevesy, G., 1920. The separation of the isotopes of mercury. *Nature*, 106: 144.
- Chapman, J.B., Mason, T.F.D., Weiss, D.J., Coles, B.J. and Wilkinson, J.J., 2006. Chemical separation and isotopic variation of Cu and Zn from five geological reference materials. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 30(1): 5-16.
- Cloquet, C., Carignan, J. and Libourel, G., 2006a. Isotopic composition of Zn and Pb atmospheric depositions in an urban/periurban area of Northeastern France. *Environmental Science and Technology*, 40: 6594-6600.
- Cloquet, C., Carignan, J., Libourel, G., Sterckeman, T. and Perdrix, E., 2006b. Tracing Source Pollution in Soils Using Cadmium and Lead Isotopes. *Environmental Science and Technology*, 40: 2525-2530.
- Dolgoplova, A. et al., 2006. Use of isotope ratios to assess sources of Pb and Zn dispersed in the environment during mining and ore processing within the Orlovka–Spokoinoe mining site (Russia). *Applied Geochemistry*, 21: 563-579.
- Estrade, N., Carignan, J., Sonke, J.E. and Donard, O.F.X., 2007. Mass Independent Fractionation of Hg Isotopes During Evaporation and Condensation Processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(15): A262-A262
- Gelabert, A. et al., 2006. Title: Interaction between zinc and freshwater and marine diatom species: Surface complexation and Zn isotope fractionation., 70(4): 839-857.
- Goldstein, S.L., Deines, P., Oelkers, E.H., Rudnick, R.L. and Walter, L.M., 2003. Standards for publication of isotope ratio and chemical data in *Chemical Geology*. *Chemical Geology*, 202: 1-4.
- John, S.G., Park, J.G., Zhang, Z. and Boyle, E.A., 2007. The isotopic composition of some common forms of anthropogenic zinc. *Chemical Geology*, 245: 61-69.

- Johnson, C.M., Beard, B.L. and Albarede, F. (Editors), 2004. Geochemistry of non-traditional stable isotopes. Reviews in mineralogy and geochemistry, 55. Mineralogical Society of America, Geochemical Society, 454 pp.
- Luck, J.M., Othman, D.B., Albarede, F.A. and Telouk, P., 1999. Pb, Zn and Cu isotopic variations and trace elements in rain. In: Armannsson (Editor), Geochemistry of the Earth's Surface. Balkema, Rotterdam.
- Maréchal, C.N. and Albarède, F., 2002. Ion-exchange fractionation of copper and zinc isotopes. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 66: 1499-1509.
- Maréchal, C.N., Nicolas, E., Douchet, C. and Albarède, F., 2000. Abundance of zinc isotopes as a marine tracer. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 1: 1999GC000029.
- Maréchal, C.N., Télouk, P. and Albarède, F., 1999. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chemical Geology*, 156: 251-273.
- Mason, T.F.J. et al., 2005. Zn and Cu isotopic variability in the Alexandrinka volcanic-hosted massive sulphide (VHMS) ore deposit, Urals, Russia. *Chemical Geology*, 221: 170-187.
- Mason, T.F.J. et al., 2004a. High-precision Cu and Zn isotope analysis by plasma source mass spectrometry Part 1. Spectral interferences and their correction. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19: 209-217.
- Mason, T.F.J. et al., 2004b. High-precision Cu and Zn isotope analysis by plasma source mass spectrometry Part 2. Correcting for mass discrimination effects. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19: 218-226.
- Mattielli, N. et al., 2006. Zn-Cu isotopic study and speciation of airborne metal particles within a 5-km zone of a lead/zinc smelter., Goldschmidt Conference, Melbourne.
- Moynier, F., Albarède, F. and Herzog, G.F., 2006. Isotopic composition of zinc, copper, and iron in lunar samples. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 70.
- Nachtegaal, M. et al., 2005. Effects of in situ Remediation on the Speciation and Bioavailability of Zinc in a smelter contaminated soil. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(19): 4649-4664.
- Pichat, S., Douchet, C. and Albarede, F., 2003. Zinc isotope variations in deep-sea carbonates from the eastern equatorial Pacific over the last 175 ka. *Earth and Planetary Science Letters*, 210: 167-178.
- Pokrovsky, O.S., Viers, J. and Freydiser, R., 2005. Zinc stable isotope fractionation during its adsorption on oxides and hydroxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 291: 192-200.
- Rodushkin, I., Stenberg, A., Andren, H., Malinovsky, D. and Baxter, D.C., 2004. Isotopic Fractionation during Diffusion of Transition Metal Ions in Solution. *Analytical Chemistry*, 76: 2148-2151.
- Schmitz, C.J., 1979. World Non-Ferrous Metal Production and Prices, 1700-1976. Frank Cass & Co.Lim., London, 432 pp.
- Shotyk, W., 1996. Peat bog archives of atmospheric metal deposition: geochemical evaluation of peat profiles, natural variations in metal concentrations, and metal enrichment factors. *Environmental Reviews*, 4: 149-183.

- Sivry, Y. et al., 2008. Zn isotopes as tracers of anthropogenic pollution from Zn-ore smelters. The Riou Mort-Lot River system. *Chemical Geology*, *subm.*
- Sonke, J.E. et al., 2003. Reconstructing 20th century lead pollution and sediment focusing in a peat land pool (Kempen, Belgium), via Pb-210 dating. *Journal of Paleolimnology*, 29(1): 95-107.
- Sonke, J.E., Hoogewerff, J.A., van der Laan, S.R. and Vangronsveld, J., 2002. A chemical and mineralogical reconstruction of emissions from Zn-smelters in the Kempen region, Belgium, based on organic pool sediments. *The Science of the Total Environment*, 292(1-2): 101-119.
- Stenberg, A. et al., 2004. Isotopic Variations of Zn in Biological Materials. *Analytical Chemistry*, 76: 3971-3978.
- Tanimizu, M., Asada, Y. and Hirata, T., 2002. Absolute Isotopic Composition and Atomic Weight of Commercial Zinc Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 74: 5814-5819.
- Vangronsveld, J., Vanassche, F. and Clijsters, H., 1995. Reclamation of a Bare Industrial-Area Contaminated By Nonferrous Metals - in-Situ Metal Immobilization and Revegetation. *Environmental Pollution*, 87(1): 51-59.
- Viers, J. et al., 2007. The use of Zn isotopes to constrain the biogeochemical cycling of metals in watersheds. *Chemical Geology*, 239: 124-137.
- Wedepohl, K.H., 1995. The Composition of the Continental-Crust. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 59(7): 1217-1232.
- Weiss, D.J. et al., 2005. Isotopic discrimination of zinc in higher plants. *New Phytologist*, 165: 703-710.
- Weiss, D.J. et al., 2007. Atmospheric deposition and isotope biogeochemistry of zinc in ombrotrophic peat. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74: 3498-3517.
- Wilkinson, J.J., Weiss, D.J., Mason, T.F.D. and Coles, B.J., 2005. Zinc isotopic variation in hydrothermal systems: preliminary evidence from the Irish Midlands ore field. *Economic Geology*, 100: 583-590.
- Wombacher, F., Rehkamper, M. and Mezger, K., 2004. Determination of the mass-dependence of cadmium isotope fractionation during evaporation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(10): 2349-2357.
- Wombacher, F., Rehkamper, M., Mezger, K. and Munker, C., 2003. Stable isotope compositions of cadmium in geological materials and meteorites determined by multiple collector ICPMS. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(23): 4639-4654.
- Young, E.D., Galy, A. and Nagahara, H., 2002. Kinetic and equilibrium mass-dependent isotope fractionation laws in nature and their geochemical and cosmochemical significance. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(6): 1095-1104.
- Zhu, X.K. et al., 2002. Mass fractionation processes of transition metal isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*, 200(47-62).

Figure Captions

Figure 1a-b. Zinc three-isotope plots for mineral samples: (a) shows $\delta^{66}\text{Zn}$ vs. $\delta^{67}\text{Zn}$ and (b) show $\delta^{66}\text{Zn}$ vs $\delta^{68}\text{Zn}$. Symbol sizes are approximate to 2SD uncertainties. Regressed slopes are similar within error to theoretical equilibrium mass dependant fractionation. $\delta^{66}\text{Zn}$ (‰) relative to Lyon JMC3–0749L.

Figure 2a-c. (a) and (b) Linearized zinc three-isotope plots for in-house fractionated standard LMTGJMC-10k. Repeated analysis shows that the isotopic composition falls on or close to the kinetic mass fractionation line. (c) same observations using the big delta notation, $\Delta^{67}\text{Zn}'$ and $\Delta^{68}\text{Zn}'$ following Young and Galy (2004). $\delta^{66}\text{Zn}$ (‰) exceptionally relative to JMCLMTG-1k. See text for details.

Figure 3. Sediment cores B1 and M3 profiles for $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, Pb and Zn concentrations (wt%), and $\delta^{66}\text{Zn}$ (‰) relative to Lyon JMC3–0749L. Profiles use ^{210}Pb based ages to compare both cores. Geochemical background isotope signatures and concentration are highlighted in grey area for core M3.

Figure 4. SEM backscatter image of core B1 sediment thin section at 14 cm depth. View area is 2 x 1.5 mm). All white spots are sulfide minerals, consisting of primary ZnS (1-100 μm), framboidal pyrite (1-50 μm) and large PbSO (<100 μm) minerals. Corresponding Zn concentration is 2-3 wt%.

Figure 5. Summary of published and newly measured $\delta^{66}\text{Zn}$ of sphalerite and galena. All ore-grade sphalerite from 9 different mines are similar in isotopic composition at the 95% confidence interval, except Belgian and Ural samples (significantly different at $p < 0.02$).

Figure 6. High resolution core B1 data for $\delta^{66}\text{Zn}$ (‰), $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ and Zn concentrations (wt%), as well as Belgian historic annual Pb and Zb production (Schmitz, 1979). Histograms for $\delta^{66}\text{Zn}$ in ore-grade sphalerite (thi study) and smelter residues (Sivry et al., 2008) are superimposed on the core B1 $\delta^{66}\text{Zn}$ profile, illustrating early 20th century ‘heavy’ Zn with a possible contribution from slag Zn. All $\delta^{66}\text{Zn}$ (‰) relative to Lyon JMC3–0749L.

Figure 7. Rayleigh fractionation diagram simulating residue and vapor compositions of Zn during smelting. For a starting composition of $\delta^{66}\text{Zn}$ is +0.16‰ for ZnO (derived from roasted ZnS), assumed kinetic fractionation factors, $\alpha_{\text{slag-vapor}}$ of 1.0002 – 1.0004 (Sivry et al., 2008), and statistical muffle furnace failure at $f=0.5$, the melting residue material released into the chimney has a $\delta^{66}\text{Zn}$ is +0.32‰ to +0.48‰.

Figure 8. Schematic picture of Zn isotopic fractionation during the anthropogenic Zn cycle. Zn(m) is metallic Zn, Zn(p) is particular Zn in rivers. Ore-grade sphalerites have $\delta^{66}\text{Zn}$ of +0.2‰, industrial fractionation produces slag with $\delta^{66}\text{Zn}$ of +0.6‰ to +1.5‰, produced metal has $\delta^{66}\text{Zn}$ of +0.1‰ to +0.3‰, fine smelter dust has $\delta^{66}\text{Zn}$ down to -0.6‰. For references, see text.

Tables

Table 1. Summary of in-house and secondary reference materials analyzed for Zn isotopic compositions, after ion-exchange chromatography. All $\delta^{66}\text{Zn}$ (‰) relative to Lyon JMC3-0749L.

	LMTG JMC 1k	LMTG JMC 10k	BCR-1 basalt	BCR-482 lichen
This study	-0.10 ± 0.03 (n=5)	-10.00 ± 0.03 (n=7)	0.25 ± 0.04 (n=4)	0.09 ± 0.04 (n=6)
Archer and Vance (2004)			0.20 ± 0.09	
Cloquet et al. (2006a)			0.32 ± 0.13	0.07 ± 0.1
Chapman et al. (2006)			0.29±0.12	
Viers et al. (2007)			0.26 ± 0.05	0.14 ± 0.03

Table 2. $\delta^{66}\text{Zn}$ (‰) analyses of replicate column elutions A-D, day-to-day sessions 1-2, and dissolution chemistry (attack A-B). Most of the sub-procedural variation is within the methods stated overall external reproducibility of 0.04 ‰ (2SD).

Sample		M3-37	M3-38	M3-39	M3-40		M3-1	B24	B27
Session 1	Elution A	0.23	0.35	0.38	0.32	Attack A	0.10	0.40	0.20
	Elution B	0.25	0.38	0.38	0.31	Attack B	0.11	0.37	0.19
	Elution C	0.25	0.27	0.35	0.29				
	Elution D	0.28	0.29	0.35					
Session 2	Elution A	0.25	0.32	0.37	0.28				
	Elution B	0.26	0.35	0.35	0.27				
Average		0.25	0.32	0.36	0.31		0.11	0.39	0.20
2SD		0.04	0.10	0.04	0.04		0.014	0.042	0.014
2SE		0.03	0.08	0.03	0.04				

Table 3. Replicate Zn isotopic analysis (2005-2007) for fractionated in-house standard JMC_{LMTG-10k}. $\delta^{66}\text{Zn}$, $\delta^{67}\text{Zn}$ and $\delta^{68}\text{Zn}$ are expressed, by exception, relative to the bracketing standard JMC_{LMTG-1k} in ‰. Linearized delta values, $\delta^{66}\text{Zn}'$, $\delta^{67}\text{Zn}'$ and $\delta^{68}\text{Zn}'$ (‰) and capital delta values $\Delta^{67}\text{Zn}'$ and $\Delta^{68}\text{Zn}'$ (‰) were calculated after Young and Galy (2004). The last two columns report the slopes of linearized mass dependent fractionation (MDF) lines through JMC_{LMTG-10k} and the origin, and are similar to kinetic MDF slopes; see text for details.

Replicate	$\delta^{66}\text{Zn}$	$\delta^{67}\text{Zn}$	$\delta^{68}\text{Zn}$	$\delta^{66}\text{Zn}'$	$\delta^{67}\text{Zn}'$	$\delta^{68}\text{Zn}'$	$\Delta^{67}\text{Zn}'$	$\Delta^{68}\text{Zn}'$	$\delta^{67}\text{Zn}'$ slope	$\delta^{68}\text{Zn}'$ slope
1	-9.90	-14.73	-19.51	-9.94	-14.84	-19.70	-0.13	-0.38	1.4921	1.9808
2	-9.90	-14.71	-19.50	-9.95	-14.82	-19.69	-0.11	-0.38	1.4902	1.9798
3	-9.90	-14.73	-19.52	-9.95	-14.84	-19.71	-0.12	-0.38	1.4912	1.9800
4	-9.89	-14.72	-19.48	-9.94	-14.82	-19.68	-0.13	-0.38	1.4918	1.9801
5	-9.90	-14.74	-19.51	-9.95	-14.85	-19.70	-0.13	-0.37	1.4919	1.9795
6	-9.86	-14.69	-19.44	-9.91	-14.80	-19.64	-0.14	-0.38	1.4932	1.9807
7	-9.92	-14.74	-19.48	-9.97	-14.85	-19.67	-0.12	-0.32	1.4905	1.9744
Equilibrium ^a									1.4789	1.9421
Kinetic ^a									1.4900	1.9711
Average	-9.90	-14.72	-19.49	-9.94	-14.83	-19.68	-0.13	-0.37	1.4915	1.9793
2sd	0.03	0.04	0.05	0.03	0.04	0.05	0.02	0.04	0.0021	0.0045

^aEquilibrium and kinetic slopes, β_{eq} and β_{kin} , are calculated according to Young et al. (2002): $\beta_{\text{eq}} = (1/m_1 - 1/m_2)/(1/m_1 - 1/m_3)$ and $\beta_{\text{kin}} = \ln(m_1/m_2)/\ln(m_1/m_3)$ where m_1 , m_2 , and m_3 are the respective masses of ^{64}Zn , ^{66}Zn , and ^{67}Zn or ^{68}Zn .

Table 4. Geochemical data for sediments cores B1 and M3. ^{210}Pb based ages (1sd errors), Zn and Pb concentrations, Pb isotope ratios are from (Sonke et al., 2003; Sonke et al., 2002). $\delta^{66}\text{Zn}$ (‰) values are relative to Lyon JMC_{3-0749L} standard. 2sd errors on $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios are 0.0031 and 0.0016 respectively.

Sample	depth cm	Year	1sd	Zn ppm	Pb ppm	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$\delta^{66}\text{Zn}$	2SE	n
M3-1	0.5	1968	6	7321	1869	2.138	1.126	0.10	0.02	5
M3-2	1.5	1956	9	5681	1421	2.139	1.126			
M3-3	2.5	1944	13	4136	1118	2.133	1.126			
M3-4	3.5	1932	17	3758	998	2.136	1.125			
M3-5	4.5	1921	22	2829	298	2.137	1.128			
M3-6	5.5	1913	33	4044	715	2.137	1.126			
M3-7	6.5	1906	27	3466	503	2.134	1.129			
M3-8	7.5	1905	24	4696	996	2.132	1.127	0.30	0.02	4
M3-9	8.5	1903	26	1682	39.9	2.121	1.139			
M3-10	9.5	1902	31	1326	26.1	2.113	1.150			
M3-11	10.5	1900	21	932	13.9	2.087	1.175	0.29	0.02	3
M3-12	11.5	1876	28	1017	12.2	2.081	1.183			
M3-13	12.5	1852	43	812	12.5	2.072	1.187			
M3-14	13.5	1828	62	820	11.0	2.065	1.197			
M3-15	14.5	1804	81	765	10.4	2.066	1.201			
M3-21	20.5	1800		385	9.6	2.060	1.206			
M3-31	31	1712		223	17.7	2.069	1.194	0.16	0.01	4
M3-37	52.5	1533		12.2	9.5			0.25	0.03	6
M3-38	57.5	1491		25.9	11.5			0.33	0.04	6
M3-39	62.5	1449		70.6	18.4			0.36	0.01	6
M40	67.5	1408		44.8	16.6	2.052	1.212	0.30	0.06	9

M41	72.5	1366		15.9	12.2	2.047	1.215			
b1	0.5	1994	2	3521	3076	2.127	1.131	0.16	0.02	4
b2	1.5	1991	2	5380	3888	2.127	1.132			
b3	2.5	1987	2	11934	4287	2.124	1.133	0.11	0.01	3
b4	3.5	1983	2	11269	4833	2.127	1.134			
b5	4.5	1980	3	11543	5367	2.124	1.135	0.10	0.01	3
b6	5.5	1974	4	27562	8553	2.124	1.133			
b7	6.5	1968	6	47434	11243	2.121	1.132	0.07	0.05	3
b8	7.5	1966	4	36041	9656	2.126	1.130			
b9	8.5	1964	4	24965	8250	2.128	1.130	0.17	0.02	3
b10	9.5	1960	3	18631	5202	2.134	1.128			
b11	10.5	1956	4	44036	7337	2.133	1.128	0.17	0.01	4
b12	11.5	1945	5	34150	4364	2.130	1.129	0.17		1
b13	12.5	1941	6	36653	3514	2.132	1.129			
b14	13.5	1937	6	28359	4164	2.131	1.129	0.28		1
b15	14.5	1934	8	22755	4451	2.135	1.127	0.32		1
b16	15.5	1930	8	40489	6240	2.133	1.128	0.32	0.01	4
b17	16.5	1927	8	33401	4433	2.135	1.128			
b18	17.5	1925	9	28124	4254	2.130	1.130			
b19	19	1915	9	16008	3306	2.136	1.126	0.26	0.02	3
b20	21	1903	16	14312	4409	2.137	1.124			
b21	23	1890	25	25205	6276	2.149	1.114			
b22	25	1878	34	9503	1699	2.157	1.106	0.31	0.02	4
b23	27	1868		5510	971	2.152	1.113			
b24	29	1858		2636	477	2.148	1.115	0.39	0.03	2
b25	31	1849		2076	148	2.127	1.136			
b26	33	1839		1579	114	2.127	1.135			
b27	36.5	1823		1699	65	2.117	1.145	0.19	0.01	5
b28	41.1	1801		560	20	2.104	1.162			

Table 5. Zn isotopic compositions of sphalerite (ZnS) specimens from diverse locations. 2SD uncertainty estimates are typically smaller than the method's 2SD of 0.04‰, such that the latter applies.

Sample	mineral	Mine/Deposit	Country	$\delta^{66}\text{Zn}$	2SD	N
BH-1	PbS	Broken Hill	Australia	0.23	0.03	2
BH-3	PbS	Broken Hill	Australia	0.25	0.03	2
BH-4	PbS	Broken Hill	Australia	0.12	0.00	2
MtIsa 1	ZnS	Mount Isa	Australia	0.04		1
MtIsa 2	ZnS	Mount Isa	Australia	0.07		1
MtIsa 3	ZnS	Mount Isa	Australia	0.10		1
MtIsa 4	ZnS	Mount Isa	Australia	0.02		1
MtIsa 5	ZnS	Mount Isa	Australia	0.07		1
MtIsa 6	ZnS	Mount Isa	Australia	0.10		1
Z758	ZnS	Moutoulieu	Spain	0.09	0.01	2
PdE	ZnS	Picos del Europa	Spain	0.25	0.03	2
PC 665.1	ZnS	St Marceaux Mius	France	0.37	0.03	2
RN226	ZnS	Engis	Belgium	0.33	0.02	2
IG24500	ZnS	Moresnet (La Calamine)	Belgium	0.37	0.03	2
RN279	ZnS	Schmalgraff	Belgium	0.22	0.06	2
RN294	ZnS	Welkenraedt	Belgium	0.11	0.03	2
RA 5201	ZnS	Bleyberg (Plombières)	Belgium	0.07	0.03	2
RN312	ZnS	Eschbroich	Belgium	0.36	0.03	2
RN269	ZnS	Schmalgraff	Belgium	0.16	0.03	2

13030	ZnS	Petite Mobale Mwenga	Zaire	0.04	0.03	2
1973	ZnS	Etoile	Zaire	0.24	0.04	2
8961	ZnS	Kipushi	Zaire	0.13	0.04	2
2132	ZnS	Kipushi	Zaire	0.15	0.00	2
12590	ZnS	Kipushi	Zaire	0.18	0.02	2
12591	ZnS	Kipushi	Zaire	0.01	0.02	2
8957	ZnS	Kipushi	Zaire	0.10	0.04	2
8300	ZnS	Kipushi	Zaire	0.13	0.05	2
3072	ZnS	Kipushi	Zaire	0.28	0.03	2
8295	ZnS	Kipushi	Zaire	0.08	0.03	2
13614	ZnS	Kipushi	Zaire	0.13	0.00	2
2121	ZnS	Kipushi	Zaire	-0.03	0.00	2
13317	ZnS	Kipushi	Zaire	0.14	0.05	2
13092	ZnS	Kipushi	Zaire	0.08	0.01	2
11438	ZnS	Kipushi	Zaire	0.09	0.05	2
13031	ZnS	Kipushi	Zaire	0.07	0.05	2

Figures

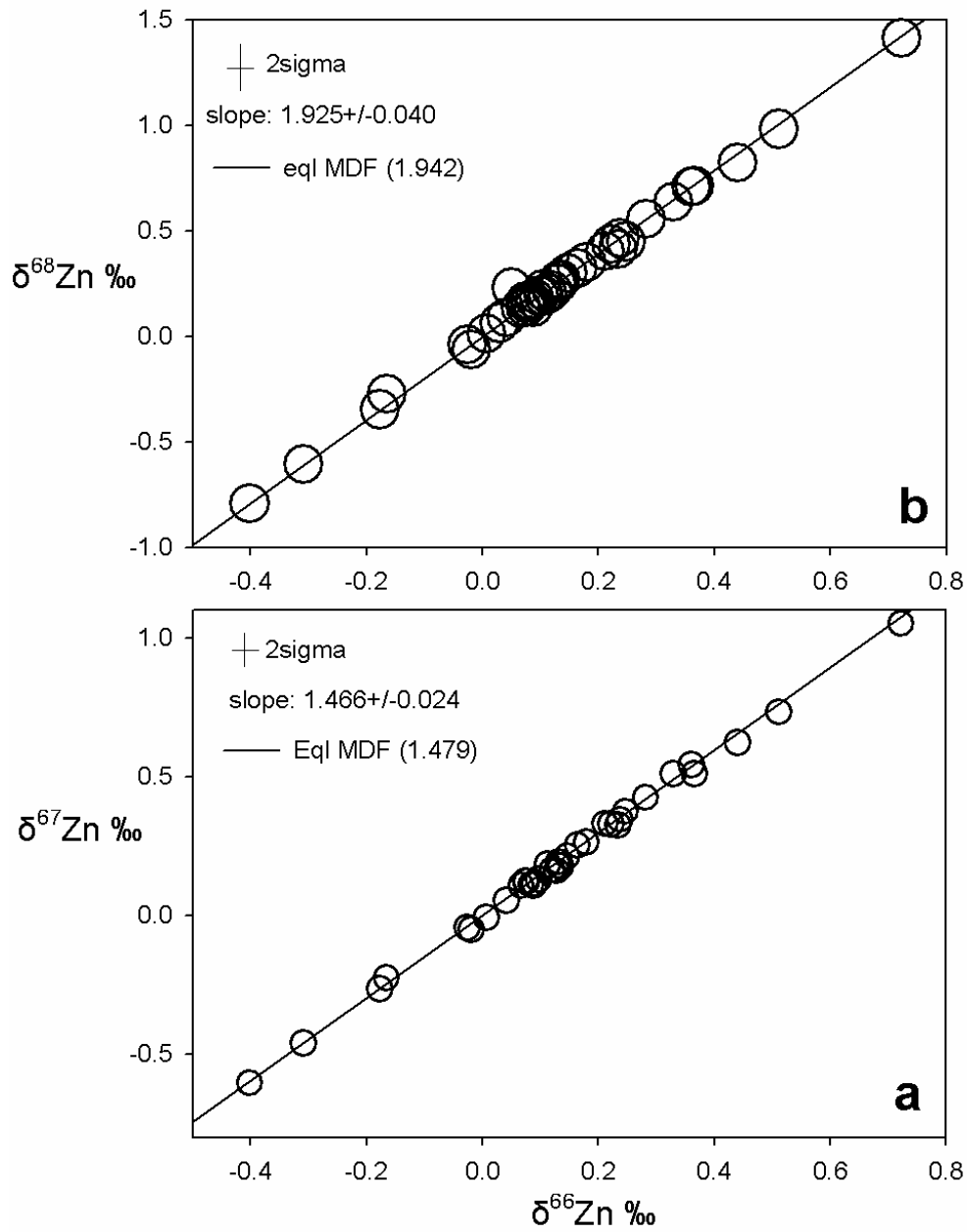


Figure 1a-b. Zinc three-isotope plots for mineral samples: (a) shows $\delta^{67}\text{Zn}$ vs. $\delta^{66}\text{Zn}$ and (b) show $\delta^{68}\text{Zn}$ vs $\delta^{66}\text{Zn}$. Symbol sizes are approximate to 2SD uncertainties. Regressed slopes are similar within error to theoretical equilibrium mass dependant fractionation. $\delta^{66}\text{Zn}$ (‰) relative to Lyon JMC_{3-0749L}.

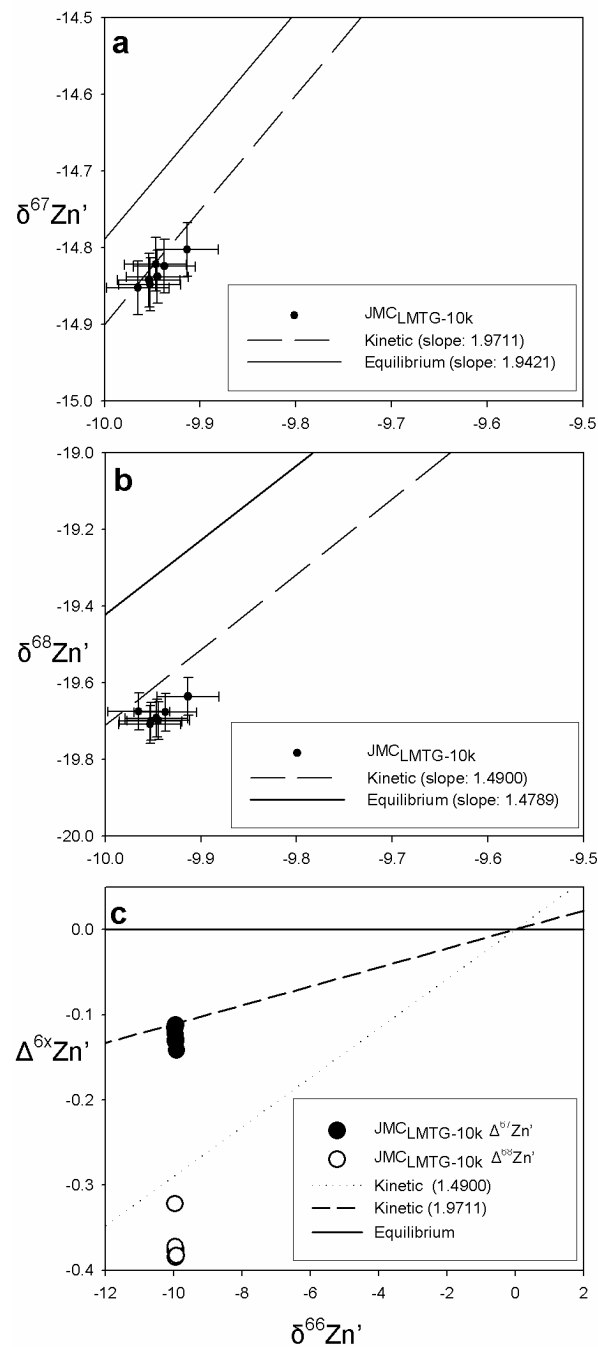


Figure 2a-c. (a) and (b) Linearized zinc three-isotope plots for in-house fractionated standard LMTG_{JMC-10k}. Repeated analysis shows that the isotopic composition falls on or close to the kinetic mass fractionation line. (c) same observations using the capital delta notation, $\Delta^{67}\text{Zn}'$ and $\Delta^{68}\text{Zn}'$ following Young and Galy (2004). $\delta^{66}\text{Zn}$ (‰) exceptionally relative to JMC_{LMTG-10k}.

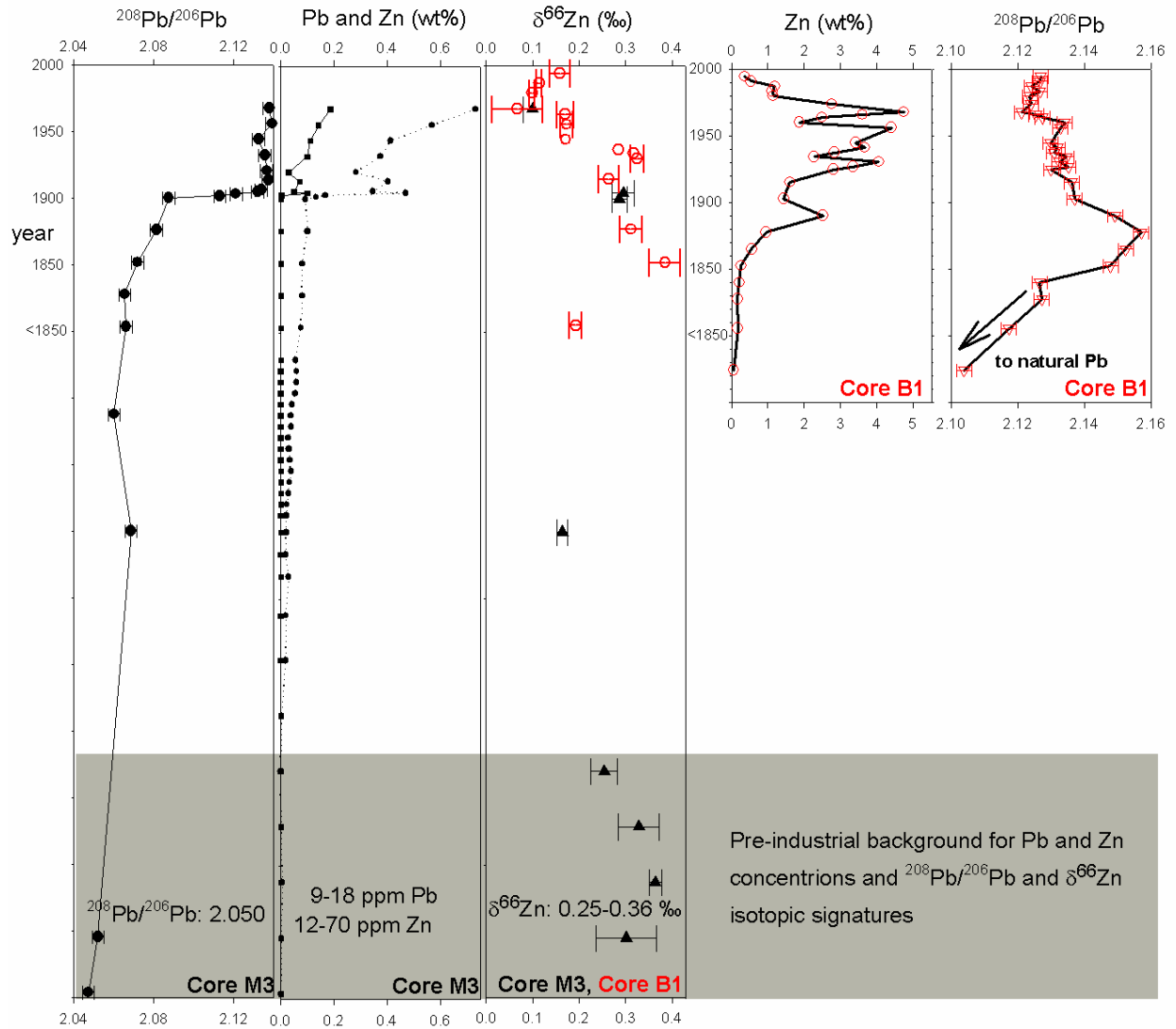


Figure 3. Sediment cores B1 and M3 profiles for $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, Pb and Zn concentrations (wt%), and $\delta^{66}\text{Zn}$ (‰) relative to Lyon JMC_{3-0749L}. Profiles use ^{210}Pb based ages to compare both cores. Geochemical background isotope signatures and concentration are highlighted in grey area for core M3.

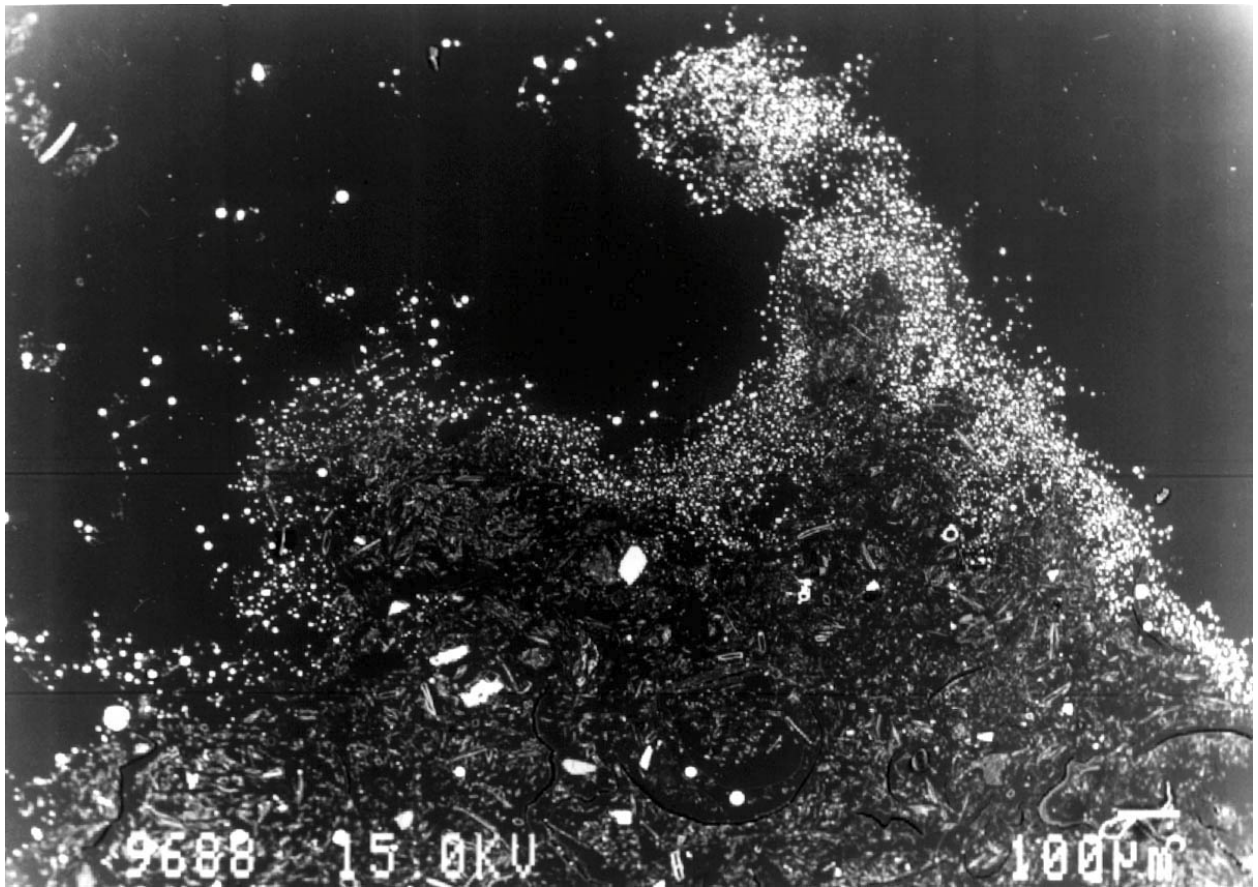


Figure 4. SEM backscatter image of core B1 sediment thin section at 14 cm depth. View area is 2 x 1.5 mm). All white spots are sulfide minerals, consisting of primary ZnS (1-100 μm), framboidal pyrite (1-50 μm) and large PbSO ($<100 \mu\text{m}$) minerals. Corresponding Zn concentration is 2-3 wt%.

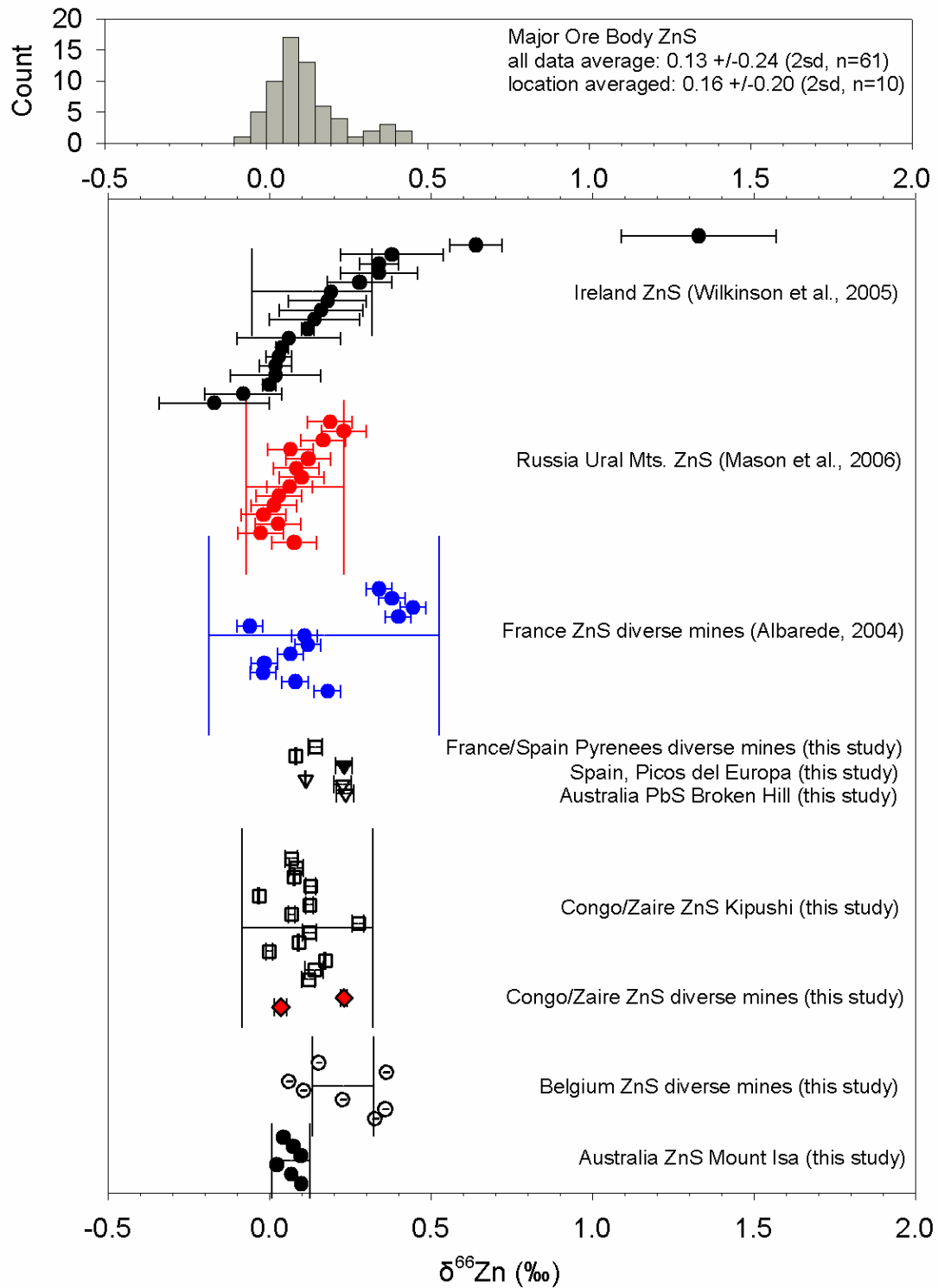


Figure 5. Summary of published and newly measured $\delta^{66}\text{Zn}$ of sphalerite and galena. All ore-grade sphalerite from 9 different mines are similar in isotopic composition at the 95% confidence interval, except Belgian and Ural samples (significantly different at $p < 0.02$).

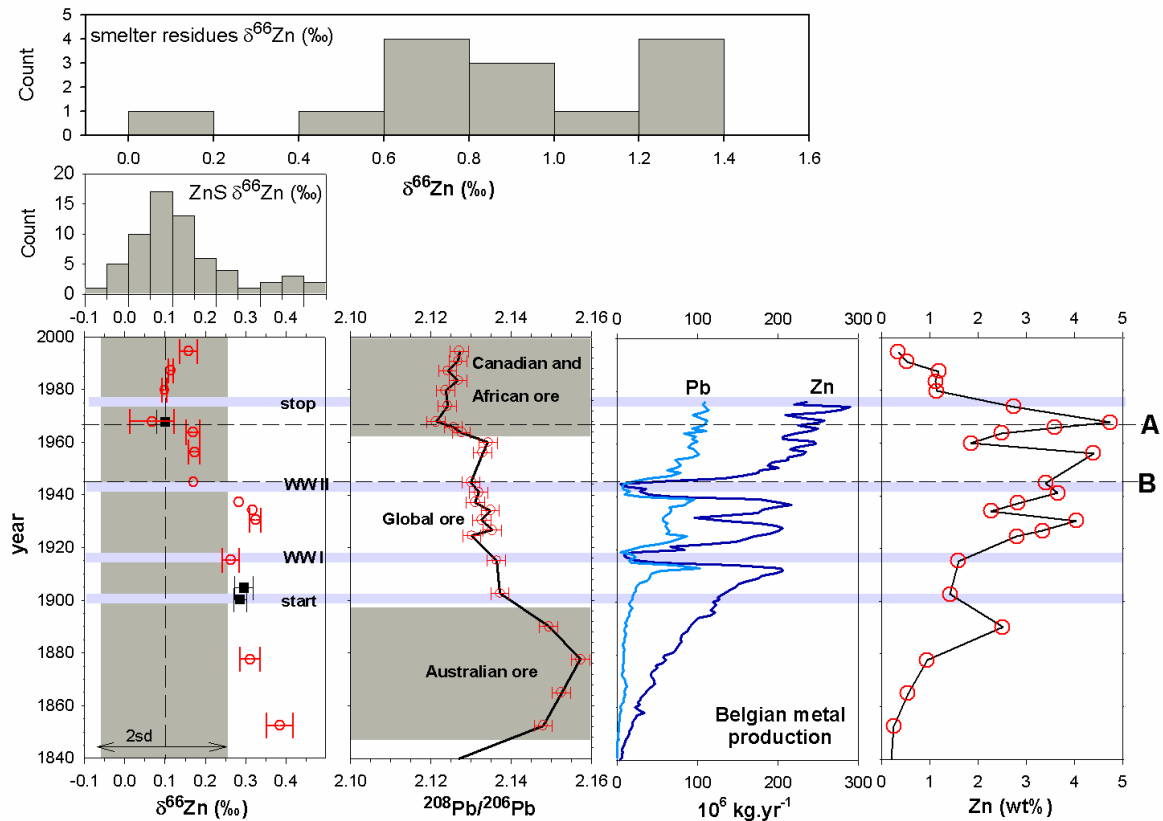


Figure 6. High resolution core B1 data for $\delta^{66}\text{Zn}$ (‰), $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ and Zn concentrations (wt%), as well as Belgian historic annual Pb and Zn production (Schmitz, 1979). Histograms for $\delta^{66}\text{Zn}$ in ore-grade sphalerite (this study) and smelter residues (Sivry et al., 2008) are superimposed on the core B1 $\delta^{66}\text{Zn}$ profile, illustrating early 20th century ‘heavy’ Zn with a possible contribution from slag Zn. All $\delta^{66}\text{Zn}$ (‰) relative to Lyon JMC_{3-0749L}.

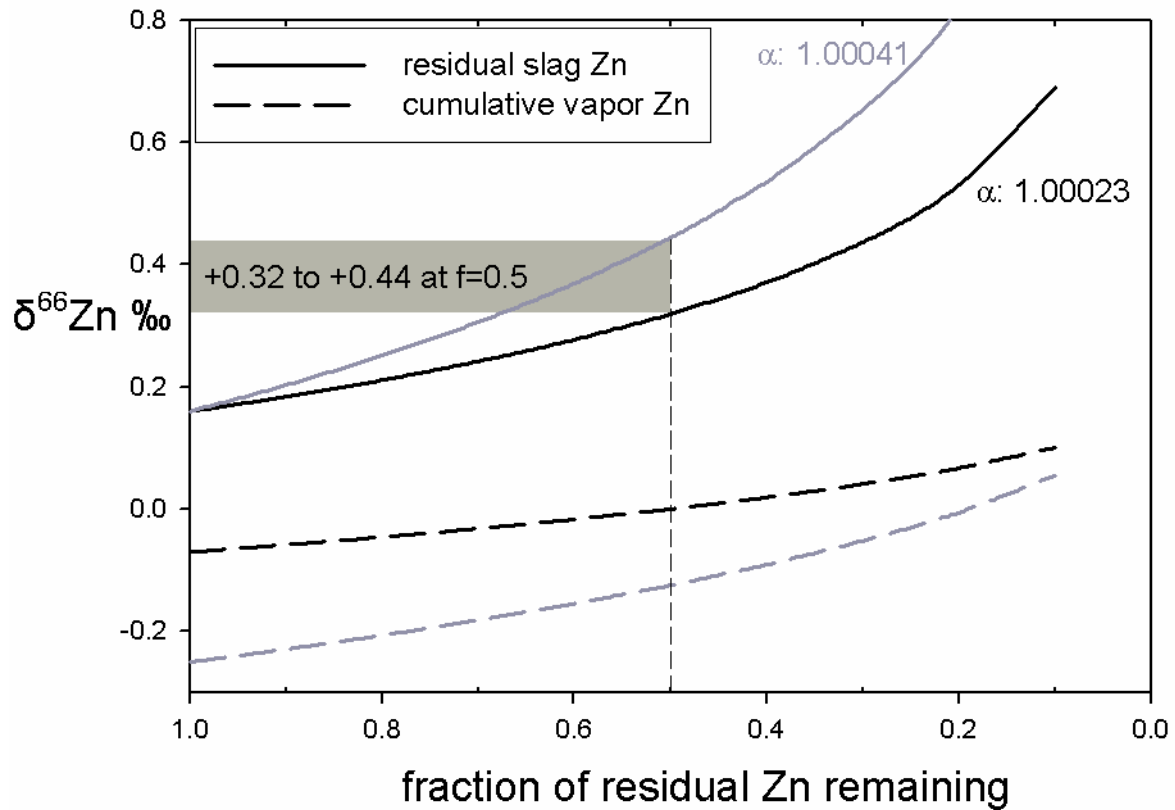


Figure 7. Rayleigh fractionation diagram simulating residue and vapor compositions of Zn during smelting. For a starting composition of $\delta^{66}\text{Zn}$ is +0.16‰ for ZnO (derived from roasted ZnS), assumed kinetic fractionation factors, $\alpha_{\text{slag-vapor}}$ of 1.00023 – 1.00041 (Sivry et al., 2008), and statistical muffle furnace failure at $f=0.5$, the melting residue material released into the chimney has a $\delta^{66}\text{Zn}$ is +0.32‰ to +0.44‰.

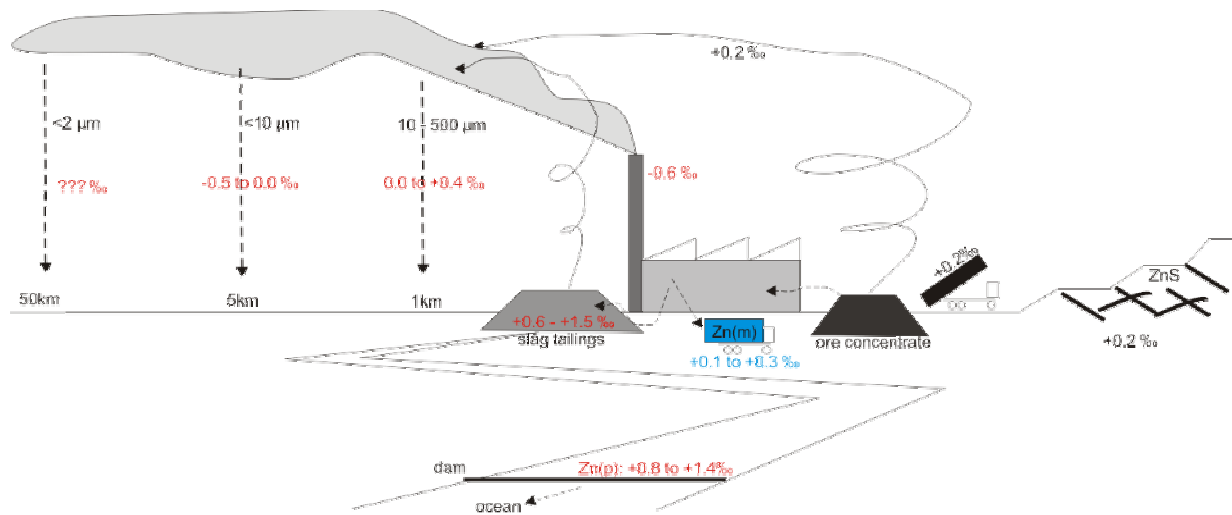


Figure 8. Schematic picture of Zn isotopic fractionation during the anthropogenic Zn cycle. Zn(m) is metallic Zn, Zn(p) is particular Zn in rivers. Ore-grade sphalerites have $\delta^{66}\text{Zn}$ of +0.2‰, industrial fractionation produces slag with $\delta^{66}\text{Zn}$ of +0.6‰ to +1.5‰, produced metal has $\delta^{66}\text{Zn}$ of +0.1‰ to +0.3‰, fine smelter dust has $\delta^{66}\text{Zn}$ down to -0.6‰. For references, see text.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'industrialisation, ou plus généralement les activités humaines, sont à l'origine de l'accélération des cycles de nombreux éléments dans le milieu naturel. La part anthropogénique des flux de plusieurs d'entre eux dépasse la part naturelle (érosion et altération des roches, émissions volcaniques, diffusion des aérosols naturels à partir du sol et de l'eau de mer) (SIGG et al., 2000). Les sources industrielles les plus importantes pour les métaux lourds sont l'extraction de minerais et les industries métallurgiques, la combustion d'énergies fossiles, la production de ciment.

Dans ce contexte, les objectifs de ma thèse étaient d'apporter des réponses nouvelles en développant des méthodes isotopiques telles que :

i) le traçage des processus de transferts des éléments entre les différents compartiments biogéochimiques. Le développement et l'application d'une technique de dilution d'isotopes stables multi-élémentaire a ainsi permis de quantifier/caractériser les propriétés d'échanges de plusieurs ETM (Zn, Cd, Pb, Cu et Ni) entre phases solide et dissoute de différents sols pollués ;

ii) le traçage de sources de contamination par la caractérisation de signatures isotopiques du Zn ($\delta^{66}\text{Zn}$) spécifiques aux procédés métallurgiques.

Nous nous sommes pour cela placés dans deux cas avérés de contamination polymétallique : i) le bassin versant amont du Lot (Aveyron, S.-O. de la France), connu pour sa pollution historique en ETM due à l'ancienne raffinerie de Zn, à Viviez-Decazeville, ayant impacté tout le système fluvio-estuarien Lot-Garonne-Gironde, et ii) la réserve naturelle de Maatheide, une tourbière de 25 ha située à un kilomètre à l'Est de l'ancienne raffinerie de Zn de Lommel, en Belgique.

Peu d'études se sont intéressées à la comparaison des traceurs stables et radioactifs pour quantifier le compartiment échangeable des éléments traces dans les sols et, à notre connaissance, aucune étude ne porte sur le traçage simultané du compartiment échangeable de plusieurs éléments. Les cinétiques d'échange isotopique (CEI) réalisées sur un sol contaminé proche du site industriel de Decazeville ont permis de démontrer la validité de la dilution d'isotopes stables multi-élémentaire, par comparaison avec des CEI d'isotopes radioactifs, en particulier Cd. Nous démontrons ici que la quantification simultanée de ces compartiments est réalisable en utilisant des isotopes stables de métaux, et ce quel que soit le degré de contamination des sols. Outre l'avantage d'être multi-élémentaire, la mesure des rapports d'isotopes stables évite les contraintes liées à la radioactivité et la manipulation peut être réalisée sur le terrain. Par ailleurs, on s'affranchit des problèmes de spécificité des réactifs et des risques de réprécipitation des éléments inhérents aux extractions séquentielles, techniques généralement utilisées pour l'étude du compartiment échangeable.

Ces résultats ouvrent des perspectives nouvelles dans le domaine de la compréhension des mécanismes des sols. En effet, la dilution isotopique multi-élémentaire permet non seulement de caractériser la taille du compartiment échangeable de plusieurs éléments d'un même sol, mais aussi de donner des informations sur les relations existant entre ces éléments et leurs différentes mobilités. Nous avons observé par exemple que Cd et Zn ont des comportements différents dans les sols contaminés étudiés, en terme de taille de compartiment échangeable ($E_a = 60\%$ du Cd total et environ 4% du Zn total pour le sol étudié) mais aussi en terme de réactivité. Cette deuxième information n'est d'ailleurs pas accessible par extraction chimique.

Nous avons ainsi mis en évidence pour ce sol, que la totalité du compartiment échangeable du Zn réagit en une heure alors que le compartiment échangeable de Cd augmente régulièrement jusqu'à une semaine d'interaction, voire même au-delà. La comparaison avec les expériences d'extractions chimiques séquentielles permet de mettre en évidence pour cadmium une contribution supplémentaire des compartiments « réductibles » et/ou « oxydables », ce qui serait cohérent avec des échanges plus lents, peut-être de type diffusion. La présence dans ce sol de nombreuses phases d'origine métallurgique, caractérisées par DRX, MEB et microsonde, peut expliquer une répartition différente du Cd et du Zn sur les phases porteuses, et donc une réactivité différente.

Les techniques de dilution isotopique stable ou radioactive permettent de quantifier le compartiment échangeable des éléments de façon « globale » uniquement, c'est-à-dire sans rendre compte de la diversité des phases contenues dans un sol. La prise en compte de cette diversité suppose dans un premier temps de réaliser une dilution isotopique multi-élémentaire sur des phases spécifiques, telles que les oxy-hydroxydes de Fe, de Mn, les argiles, les carbonates ou les substances humiques, avant de déterminer quelles phases interagissent le plus fortement avec les ETM et régissent ainsi leur mobilité dans le sol. Les résultats expérimentaux obtenus sur des acides humiques colloïdaux démontrent que la grande majorité des éléments (environ 90%) est sous forme échangeable. Des CEI réalisées sur des eaux naturelles riches en matière organique produisent des résultats similaires, ce qui laisse supposer que la mobilité des éléments traces est majoritairement contrôlée par la matière organique colloïdale dans ces eaux. Néanmoins, la méconnaissance pour l'instant des propriétés d'échanges isotopiques des oxy-hydroxydes de Fer et des argiles, ne permet pas d'exclure leur contribution à ces échanges : la même approche expérimentale sur des colloïdes inorganiques tels que les oxydes, hydroxydes de fer et les argiles devrait permettre de déterminer les différences éventuelles de réactivité entre ces phases. Il est de même important de réaliser ces expérimentations sur des mélanges artificiels de ces phases, afin d'évaluer les éventuelles compétitions.

L'approche globale de l'échantillon demeure la plus cohérente si l'on cherche à mesurer la capacité d'un sol à libérer les ETM dans le but d'établir un lien avec leur bioaccumulation : l'évaluation des risques de contamination métallique dans les sols cultivés implique en effet de connaître la biodisponibilité des métaux (Cornu et Denaix, 2006). La

disponibilité d'un métal, donc sa facilité à passer en solution, dépend de la localisation du métal dans la matrice du sol et de sa spéciation. Si les éléments sous forme libre sont préférentiellement assimilés par les plantes, il est aussi démontré que des éléments complexés peuvent aussi participer au compartiment « L », la quantité réellement assimilée par la plante.

L'étude des mécanismes permettant le transfert des éléments du sol vers la plante est donc un préalable pour déterminer les risques lors de la consommation des végétaux cultivés sur des sols pollués. La technique de la DGT (Diffusive Gradients in Thin films) a été développée dans ce but. Elle permet la mesure *in situ* des concentrations en solution et des flux d'ETM dans les sols (Zhang et al., 1998) et donc de quantifier la disponibilité physicochimique des ETM vis-à-vis des végétaux. La DGT tente d'imiter le prélèvement racinaire en induisant localement une diminution de la concentration en solution et une réalimentation par la phase solide. La réalisation simultanée de dilutions d'isotopes stables multi-élémentaires et de DGT sur un même sol et la comparaison avec les quantités d'éléments réellement accumulées dans des végétaux permettrait ainsi d'évaluer la valeur des deux méthodes en tant qu'indicateurs de phytotoxicité.

La phytotoxicité est un aspect primordial des contaminations polymétalliques. Mais il est aussi important de pouvoir déterminer les sources de ces contaminations, d'une part pour mieux les contrôler, voire les supprimer, et d'autre part pour déterminer éventuellement les responsabilités, c'est-à-dire identifier le pollueur. Le récent développement des ICP-MS multi-collection dans les années 1990 a conduit à une amélioration de la précision de l'analyse des rapports isotopiques du Zn de plus d'un ordre de grandeur par rapport aux techniques de thermo-ionisation, atteignant des niveaux inférieurs à 0.05‰ par unité de masse (Maréchal et al., 1999). Il est devenu possible de détecter l'existence de fractionnements isotopiques significatifs, d'origine naturelle ou anthropique (Cloquet et al., 2006, Dolgoplova et al., 2006, Weiss et al., 2007) où il a été proposé que $\delta^{66}\text{Zn}$ soit un traceur potentiel de source de contamination.

J'ai confirmé ce potentiel par une étude intégrée comprenant l'analyse isotopique de nombreux compartiments d'un écosystème pollué, avec d'une part les sources potentielles de contamination (déchets industriels (terrils) et eaux de percolation à travers ces déchets, poussières de charbon locales et minerais), d'autre part le fond géochimique et les compartiments ayant subi l'essentiel de la contamination (sols, eaux de rivières, sédiments de rivière, de barrages et de tourbières). Cela nous a permis de proposer un schéma cohérent des différents fractionnements isotopiques de Zn liés à son traitement métallurgique (Figure 2).

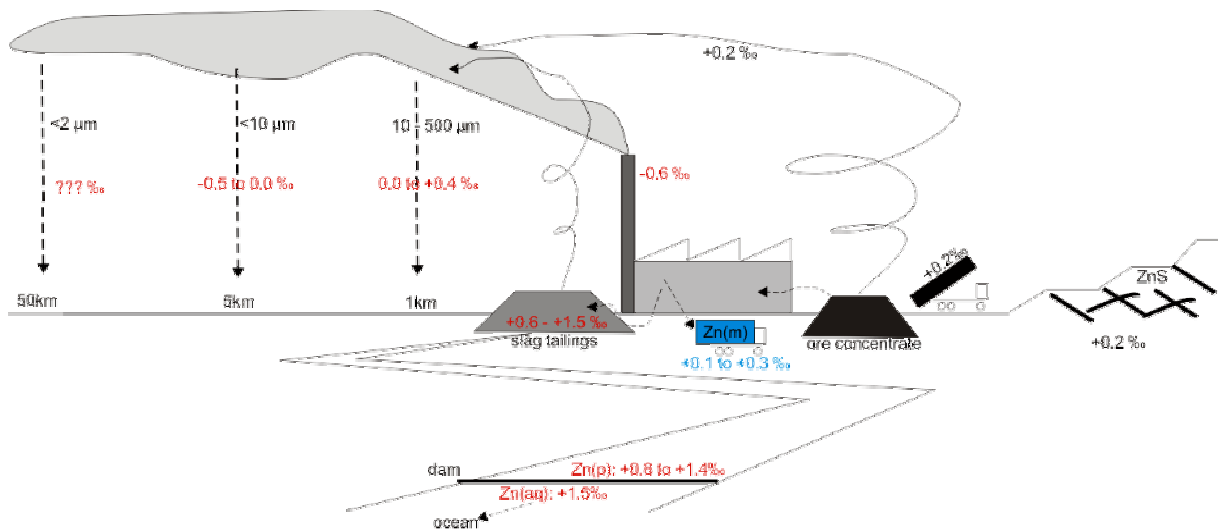


Figure 2 : Schéma de synthèse du fractionnement isotopique du Zn au cours de son cycle anthropogénique. Zn(m) est le Zn métallique, Zn(p) et Zn(aq) sont le Zn particulaire et dissous dans les rivières, respectivement. Les sphalérites, utilisées comme minerais, ont un $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{ZnS}}$ moyen de +0.2‰, le traitement industriel produit des résidus avec $\delta^{66}\text{Zn}$ compris entre +0.6‰ et +1.5‰, le métal produit a un $\delta^{66}\text{Zn}$ compris entre +0.1‰ et +0.3‰, tandis que les fines poussières émises par les cheminées sont enrichies en isotopes légers, avec $\delta^{66}\text{Zn}$ jusqu'à -0.6‰ (Sonke, Sivry et al., 2008, sous presse).

L'homogénéité isotopique des minerais de Zn a été confirmée, avec une moyenne de $\delta^{66}\text{Zn} = +0.16 \text{ ‰} \pm 0.20 \text{ ‰}$ (2sd, n54). Si les quelques valeurs de Zn métal mesurées jusqu'à présent ne montrent pas de différence significative avec la moyenne des minerais ($\delta^{66}\text{Zn} = +0.19 \text{ ‰} \pm 0.11 \text{ ‰}$, 2sd) (John et al., 2007), des fractionnements significatifs sont observés lors du traitement du minerai. Mattielli et al., (2006) ont démontré que les poussières émises par les haut-fourneaux des raffineries de Zn sont enrichies en isotopes légers du Zn, jusqu'à $\delta^{66}\text{Zn} = -0.63 \text{ ‰}$ et un lien peut être établi entre la composition isotopique des particules atmosphérique et leur taille : <1 km, particules > 10 µm et $\delta^{66}\text{Zn} = +0.02\text{-}0.39 \text{ ‰}$; et entre 1 et 5 km, particules < 10 µm et $\delta^{66}\text{Zn}$ entre -0.52 ‰ et +0.02 ‰. Nous avons mis en évidence un enrichissement en isotopes lourds du Zn dans les résidus industriels, avec une gamme de $\delta^{66}\text{Zn}$ allant de +0.18 ‰ à +1.49 ‰ (2sd). Ce fractionnement est induit par les procédés industriels, et semble directement relié aux rendements d'extraction du zinc. Il peut être modélisé selon un processus de type « Distillation de Rayleigh ». Deux scénarii sont alors possibles : soit le calage des courbes théoriques nécessite l'existence d'au minimum deux facteurs de fractionnements ($\alpha_{\text{ore-tailings}} = 1.00013$ et 1.00026), potentiellement reliés à différents procédés industriels, soit un seul facteur de fractionnement est nécessaire ($\alpha_{\text{ore-tailings}} = 1.00062$) si l'on considère l'échantillon de résidu le moins fractionné comme matériau de base. Ce dernier cas implique qu'un rendement d'extraction <95% n'induit aucun fractionnement visible, et que le fractionnement observé dans les autres résidus est essentiellement lié au procédé électrolytique utilisé pour obtenir des rendements d'extraction de l'ordre de 99%.

L'érosion chimique et physique des résidus dont la signature isotopique est lourde confère une signature lourde au Zn émis dans l'environnement par un site de raffinage du Zn. Par ailleurs, les enregistrements historiques des pollutions dans les sédiments des carottes prélevées dans la retenue hydroélectrique de Cajarc (Lot) et dans la tourbière de Lommel démontrent l'étroite relation entre les valeurs de $\delta^{66}\text{Zn}$ et l'historique des changements de procédés métallurgiques survenus sur les deux sites. A Cajarc, l'évolution au cours du temps des signatures isotopiques est concomitante de l'augmentation du rendement d'extraction, liée à l'évolution d'un procédé couplé électrolytique/thermique vers un procédé tout électrolytique. A Lommel, le procédé tout thermique a induit un fractionnement isotopique du Zn de moindre importance.

Si l'analyse des teneurs en métaux permet, par définition, d'identifier une contamination, l'analyse isotopique du Zn permet de distinguer une pollution directe due au lessivage des résidus métallurgiques (voie hydrologique) d'une pollution diffuse (voie atmosphérique). L'existence de signatures isotopiques différentes entre le Zn « enrichi » et le Zn « résiduel » s'avère donc un outil puissant de localisation de sources de contamination, dans les zones proches des usines métallurgiques où les sources sont multiples. L'approfondissement de ces résultats par l'étude détaillée des procédés dans le cadre, par exemple, d'une collaboration avec les industriels, pourrait conduire à la caractérisation des signatures isotopiques induites par différents procédés, voire même par différentes usines. L'isotopie permettrait alors de distinguer dans l'environnement les différentes sources de contamination, ce que l'analyse seule des concentrations ne permet pas. Par ailleurs, nous démontrons ici l'impact de l'activité anthropogénique sur la composition isotopique du Zn de tout un écosystème. Cet impact doit donc être pris en compte dans l'étude des variations isotopiques qui adviennent lors du cycle de cet élément. Enfin, l'étude intégrée des compartiments d'un écosystème peut-être envisagée pour des éléments fortement toxiques tels que le Cd, enrichi dans les minerais de Zn et dont la composition isotopique est susceptible d'être affectée par les traitements métallurgiques.

Bibliographie Générale

Bibliographie générale

-A-

- Ahnstrom, Z. A. S., and D. R. Parker, Cadmium Reactivity in Metal-Contaminated Soils Using a Coupled Stable Isotope Dilution-Sequential Extraction Procedure, *Environmental Science and Technology*, 35(1), 121-126, 2001.
- Alastuey, A., A. Garcia-Sanchez, F. Lopez, and X. Querol, Evolution of pyrite mud weathering and mobility of heavy metals in the Guadiana valley after the Aznalcollar spill, south-west Spain, *The Science of The Total Environment*, 242(1-3), 41-55, 1999.
- Albarede, F., Analytical methods for non-traditional isotopes, in *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 55, edited by B. L. Beard, pp. 113, Mineralogical Society of America and Geochemical Society : Washington, DC, United States, United States, 2004a.
- Albarede, F., The stable isotope geochemistry of copper and zinc, in *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 55, pp. 409, Mineralogical Society of America and Geochemical Society : Washington, DC, United States, United States, 2004b.
- Albarede, F., P. Telouk, J. Blichert-Toft, M. Boyet, A. Agranier, and B. Nelson, Precise and accurate isotopic measurements using multiple-collector ICPMS, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(12), 2725-2744, 2004.
- Allan, R., Introduction: Mining and metals in the environment, *Journal of Geochemical Exploration*, 58(2-3), 95-100, 1997.
- Allègre, C., Géologie isotopique, pp. 495, Belin, Paris, 2005.
- Al-Salehi, S. K., P. V. Hatton, A. Johnson, A. G. Cox, and C. McLeod, The effect of hydrogen peroxide concentration on metal ion release from dental casting alloys, *Journal of Oral Rehabilitation*, 35(4), 276-282, 2008.
- Anbar, A. D., and O. Roïxel, Metal stable isotopes in paleoceanography, *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 35, 717-746, 2007.
- Andelkovic, T., D. Andelkovic, J. Perovic, M. Purenovic, and P. Polic, Decrease of Oxygen Interference on Humic Acid Structure Alteration During Isolation, *Physic Chemistry and Technology*, 2(3), 163-171, 2002.
- Anderson, P. R., and T. H. Christensen, Distribution coefficients of Cd, Co, Ni, and Zn in soils, *Journal of Soil Science*, 39, 15-22, 1988.
- Andres, S., Etude écotoxicologique des transferts de cadmium et de zinc entre la colonne d'eau et les sédiments du Lot France et les organismes aquatiques. Approches in situ et expérimentale., University Paul Sabatier, Toulouse, France, 1997.
- Andres, S., F. Ribeyre, J.-N. Tourencq, and A. Boudou, Interspecific comparison of cadmium and zinc contamination in the organs of four fish species along a polymetallic pollution gradient (Lot River, France), *The Science of The Total Environment*, 248(1), 11-25, 2000.
- Archer, C., and D. Vance, Large fractionations in Fe, Cu and Zn isotopes associated with Archean microbially-mediated sulphides, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 66(15A), A26-A26, 2002.
- Archer, C., and D. Vance, Mass discrimination correction in multiple-collector plasma source mass spectrometry: an example using Cu and Zn, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19, 656 - 665, 2004.
- Aries, S., M. Valladon, M. Polvé, and B. Dupré, A routine method for oxide and hydroxide interference corrections in ICP-MS chemical analysis of environmental and geological

- samples., *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 24, 19-31., 2000.
- Arpa, C., E. Basyilmaz, S. Bektas, O. Genc, and Y. Yurum, Cation exchange properties of low rank Turkish coals: removal of Hg, Cd and Pb from waste water, *Fuel Processing Technology*, 68(2), 111-120, 2000.
- Audry, S., Bilan géochimique du transport des éléments traces métalliques dans le système fluvial anthropisé Lot-Garonne-Gironde., in *Ecole Doctorale Sciences du Vivant, Géosciences, Sciences de l'Environnement*, pp. 413, Université Bordeaux I, Bordeaux, 2003.
- Audry, S., G. Blanc, and J. Schafer, Cadmium transport in the Lot-Garonne River system (France) - temporal variability and a model for flux estimation, *Science of The Total Environment*, 319(1-3), 197-213, 2004a.
- Audry, S., G. Blanc, and J. Schafer, The impact of sulphide oxidation on dissolved metal (Cd, Zn, Cu, Cr, Co, Ni, U) inputs into the Lot-Garonne fluvial system (France), *Applied Geochemistry*, 20(5), 919-931, 2005a.
- Audry, S., G. Blanc, and J. Schafer, Solid state partitioning of trace metals in suspended particulate matter from a river system affected by smelting-waste drainage, *Science of The Total Environment, In Press, Corrected Proof*, 2005b.
- Audry, S., G. Blanc, J. Schafer, G. Chaillou, and S. Robert, Early diagenesis of trace metals (Cd, Cu, Co, Ni, U, Mo, and V) in the freshwater reaches of a macrotidal estuary, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(9), 2264-2282, 2006.
- Audry, S., J. Schafer, G. Blanc, C. Bossy, and G. Lavaux, Anthropogenic components of heavy metal (Cd, Zn, Cu, Pb) budgets in the Lot-Garonne fluvial system (France), *Applied Geochemistry*, 19(5), 769-786, 2004b.
- Audry, S., J. Schafer, G. Blanc, and J.-M. Jouanneau, Fifty-year sedimentary record of heavy metal pollution (Cd, Zn, Cu, Pb) in the Lot River reservoirs (France), *Environmental Pollution*, 132(3), 413-426, 2004c.

-B-

- Baize, D., Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France), in *INRA Editions*, pp. 408, INRA, 1997, 1997.
- Balabane, M., D. Faivre, F. van Oort, and H. Dahmani-Muller, Mutual effects of soil organic matter dynamics and heavy metals fate in a metallophyte grassland, *Environmental Pollution*, 105(1), 45-54, 1999.
- Balistreri, L. S., D. M. Borrok, R. B. Wanty, and W. I. Ridley, Fractionation of Cu and Zn isotopes during adsorption onto amorphous Fe(III) oxyhydroxide: Experimental mixing of acid rock drainage and ambient river water, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(2), 311-328, 2008.
- Barrow, N. J., and T. C. Shaw, The slow reactions between soil and anions: 2. Effect of time and temperature on the decrease in phosphate concentration in the soil solution, *Soil Science*, 119, 167-177, 1975.
- Becker, J. S., Determination of trace elements in small amounts of environmental samples by ICP-MS: A review, *Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy*, 47(4), 98-108, 2002a.
- Becker, J. S., State-of-the-art and progress in precise and accurate isotope ratio measurements by ICP-MS and LA-ICP-MS - Plenary Lecture, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17(9), 1172-1185, 2002b.
- Becker, J. S., Trace and ultratrace analysis in liquids by atomic spectrometry, *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 24(3), 243-254, 2005.

- Becker, J. S., and H. J. Dietze, Inorganic trace analysis by mass spectrometry., *Spectrochimica Acta B*, 53, 1475-1506, 1998a.
- Becker, J. S., and H. J. Dietze, Trace and isotopic analysis by inorganic mass spectrometry., *Spectroscopy Europe*, 10(4), 14-20, 1998b.
- Becker, J. S., and H. J. Dietze, Ultratrace and precise isotope analysis by double focusing sector field ICP-MS, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 13, 1057-1063, 1998c.
- Becker, J. S., and H.-J. Dietze, Inorganic mass spectrometric methods for trace, ultratrace, isotope, and surface analysis, *International Journal of Mass Spectrometry* 197, 1-35, 2000a.
- Becker, J. S., and H.-J. Dietze, Precise and accurate isotope ratio measurements by ICP-MS, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 368 23-30, 2000b.
- Becker, J. S., K. Füllner, U. D. Seeling, G. Fornalczyk, and A. J. Kuhn, Measuring magnesium, calcium and potassium isotope ratios using ICP-QMS with an octopole collision cell in tracer studies of nutrient uptake and translocation in plants, *Analytica Bioanalytica Chemistry*, 390, 571-578, 2008.
- Ben Othman, D., J. M. Luck, J. L. Bodinier, N. T. Arndt, and F. Albarede, Cu-Zn isotopic variations in the Earth's mantle, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(18, Supplement 1), A46, 2006.
- Ben Othman, D., J. M. Luck, F. E. Grousset, D. Rousseau, and F. Albarede, Cu, Zn (and Pb) isotopes in aerosols and loesses., *11th European Geosciences Union Conference*, 688, 2001.
- Ben Othman, D., J. M. Luck, J. M. Tchalikian, and F. Albarede, Cu-Zn systematics in terrestrial basalts, *Geophysical Research Abstracts*, 5, 9669, 2003.
- Benitez, L. N., and J. P. Dubois, Evaluation of the selectivity of sequential extraction procedures applied to the speciation of cadmium in soils, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 74(1-4), 289-303, 1999.
- Bentahila, Y., D. Ben Othman, and J. M. Luck, Sr, Pb, Cu, and Zn isotope variations in deep-sea sediments from Southern Okinawa Trough over the last 35 ka, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(18, Supplement 1), A47, 2006.
- Berg, J. M., and Y. Shi, *Science*, 271, 1081-108, 1996.
- Bermin, J., D. Vance, C. Archer, and P. J. Statham, The determination of the isotopic composition of Cu and Zn in seawater, *Chemical Geology Special Issue in Honour of R.K. O'Nions*, 226(3-4), 280-297, 2006.
- Bertin, C., and A. C. M. Bourg, Trends in the heavy metal content (Cd, Pb, Zn) of river sediments in the drainage basin of smelting activities, *Water Research*, 29(7), 1729-1736, 1995.
- Beveridge, A., and W. F. Pickering, Influence of surfactants on the determination of Cu, Pb and Cd by ASV, *Water Research*, 18(9), 1119-1123, 1984.
- Blanc, G., Y. Lapaquellerie, N. Maillet, and P. Anschutz, A cadmium budget for the Lot-Garonne fluvial system (France), *Hydrobiologia*, 410, 331-341, 1999.
- Blix, R., A search for variations in the relative abundance of the zinc isotopes in nature, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 11(3), 162, 1957.
- Boisseau, Empêcher la récédive, *Revue de l'agence de l'Eau Adour-Garonne*, 34, 4-6, 1987.
- Borrok, D., J. B. Fein, and C. F. Kulpa, Proton and Cd adsorption onto natural bacterial consortia: Testing universal adsorption behavior, *Geochimica et Cosmochimica Acta A Special Issue on Microbial Geochemistry*, 68(15), 3231-3238, 2004.
- Borrok, D. M., D. A. Nimick, R. B. Wanty, and W. I. Ridley, Isotopic variations of dissolved copper and zinc in stream waters affected by historical mining, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(2), 329-344, 2008.

- Boutier, B., Synthèse des résultats de la surveillance des micropolluants dans la matière vivante, in *Bulletin du Réseau National d'Observation*, pp. 115 –174, Ministère de l'Environnement, 1981.
- Boutier, B., J. F. Chiffolleau, J. L. Gonzalez, P. Lazure, D. Auger, and I. Truquet, Influence of the Gironde estuary outputs on cadmium concentrations in the coastal waters: consequences on the Marennes-Oleron bay (France), *Oceanologica Acta*, 23, 745-757, 2000.
- Brenner, I. B., and H. E. Taylor, Critical review of ICPMS for geoanalysis, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 23, 355-367, 1992.
- Brönsted, J. N., and G. von Hevesy, The separation of the isotopes of mercury, *Nature*, 106, 144, 1920.
- Brönsted, J. N., and G. von Hevesy, Über die Trennung der Isotopen des Quecksilbers, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 99, 189-206, 1921.
- Burnett, P.-G. G., C. J. Daughney, and D. Peak, Cd adsorption onto *Anoxybacillus flavithermus*: Surface complexation modeling and spectroscopic investigations, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(21), 5253-5269, 2006.

-C-

- Castelle, S., J. Schafer, G. Blanc, S. Audry, H. Etcheber, and J.-P. Lissalde, 50-year record and solid state speciation of mercury in natural and contaminated reservoir sediment, *Applied Geochemistry*, 22(7), 1359-1370, 2007.
- Chao, T. T., Selective dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride, *Soil Science Society American Journal*, 47, 225-232, 1972.
- Chapman, J. B., Chemical separation and isotopic variations of Cu and Zn from five geological reference materials, *Geostandards and Geoanalytical Research*, 30(1), 5, 2006.
- Chopin, E. I. B., and B. J. Alloway, Trace element partitioning and soil particle characterisation around mining and smelting areas at Tharsis, Riotinto and Huelva, SW Spain, *Science of The Total Environment*, 373(2-3), 488-500, 2007.
- Chorover, J., M. K. Amistadi, W. D. Burgos, and P. G. Hatcher, Quinoline Sorption on Kaolinite-Humic Acid Complexes, *Soil Science Society of America Journal*, 63, 850-857, 1999.
- Cloquet, C., High precision cadmium isotopic measurements by MC-ICP-MS, in *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 66, edited by J. Carignan and G. Libourei, pp. 144, Pergamon : Oxford, International, International, 2002.
- Cloquet, C., Natural cadmium isotopic variations in eight geological reference materials (NIST SRM 2711, BCR 176, GSS-1, GXR-1, GXR-2, GSD-12, Nod-P-1, Nod-A-1) and anthropogenic samples, measured by MC-ICP-MS, in *Geostandards and Geoanalytical Research*, vol. 29, edited by O. Rouxel, J. Carignan and G. Libourel, pp. 95, Association Scientifique pour la Géologie et ses Applications : Vandoeuvre-les-Nancy, France, France, 2005.
- Cloquet, C., J. Carignan, M. F. Lehmann, and F. Vanhaecke, Variation in the isotopic composition of zinc in the natural environment and the use of zinc isotopes in biogeosciences: a review, *Analytica Bioanalytica Chemistry*, In press, Accepted Manuscript, 2008.
- Cloquet, C., J. Carignan, and G. Libourel, Atmospheric pollutant dispersion around an urban area using trace metal concentrations and Pb isotopic compositions in epiphytic lichens, *Atmospheric Environment*, 40(3), 574-587, 2006a.

- Cloquet, C., J. Carignan, and G. Libourel, Isotopic Composition of Zn and Pb Atmospheric Depositions in an Urban/Periurban Area of Northeastern France, *Environmental Science and Technology*, 2006b.
- Cloquet, C., J. Carignan, G. Libourel, T. Sterckeman, and E. Perdrix, Tracing source pollution in soils using cadmium and lead isotopes, *Environmental Science & Technology*, 40(8), 2525, 2006c.
- Clough, R., S. T. Belt, E. H. Evans, B. Fairman, and T. Catterick, Investigation of equilibration and uncertainty contributions for the determination of inorganic mercury and methylmercury by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 500(1-2), 155-170, 2003a.
- Clough, R., S. T. Belt, E. H. Evans, B. Fairman, and T. Catterick, Uncertainty contributions to species specific isotope dilution analysis. Part 2. Determination of methylmercury by HPLC coupled with quadrupole and multicollector ICP-MS, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 18(9), 1039-1046, 2003b.
- Clough, R., S. T. Belt, E. H. Evans, P. Sutton, B. Fairman, and T. Catterick, Uncertainty contributions to species specific isotope dilution analysis. Part 1. Characterisation and stability of ¹⁹⁹Hg and ¹³C isotopically enriched methylmercury by ¹H NMR, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 18(9), 1033-1038, 2003c.
- Clough, R., J. Truscatt, S. T. Belt, E. H. Evans, B. Fairman, and T. Catterick, Isotope Dilution ICP-MS for Speciation Studies, *Applied Spectroscopy Reviews*, 38(4), 101 - 132, 2003d.
- Coppin, F., G. Berger, A. Bauer, S. Castet, and M. Loubet, Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite, *Chemical Geology*, 182(1), 57-68, 2002.
- Coppin, F., S. Castet, G. Berger, and M. Loubet, Microscopic reversibility of Sm and Yb sorption onto smectite and kaolinite: Experimental evidence, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(14), 2515-2527, 2003.
- Cornu, J.-Y., and L. Denaix, Prediction of zinc and cadmium phytoavailability within a contaminated agricultural site using DGT, *Environmental Chemistry*, 3, 61-64, 2006.
- Cornu, S., and B. Clozel, Extractions séquentielles et spéciation des éléments traces métalliques dans les sols naturels. Analyse critique, *Etude et Gestion des Sols*, 7, 179-189, 2000.
- Cornu, S., D. Montagne, F. Maguin, C. L. Lay, P. Chevallier, and I. Cousin, Influence of human impacts on Albeluvisol analysed by X-ray microfluorescence: Relative evolution of the transforming front at the tongue scale, *Science of The Total Environment*, 377(2-3), 244-254, 2007.
- Coynel, A., J. Schafer, G. Blanc, and C. Bossy, Scenario of particulate trace metal and metalloid transport during a major flood event inferred from transient geochemical signals, *Applied Geochemistry*, 22(4), 821-836, 2007a.
- Coynel, A., J. Schafer, A. Dabrin, N. Girardot, and G. Blanc, Groundwater contributions to metal transport in a small river affected by mining and smelting waste, *Water Research*, 41(15), 3420-3428, 2007b.
- Coynel, A., J. Schafer, J.-E. Hurtrez, J. Dumas, H. Etcheber, and G. Blanc, Sampling frequency and accuracy of SPM flux estimates in two contrasted drainage basins, *Science of The Total Environment*, 330(1-3), 233-247, 2004.
- Czerwinski, K. R., G. Buckau, F. Scherbaum, and J. I. Kim, Complexation of the uranyl ion with aquatic humic acid, *Radiochimica Acta*, 65, 111-119, 1994.

-D-

- Dahlin, C. L., C. A. Williamson, W. Keith Collins, and D. C. Dahlin, Sequential Extraction Versus Comprehensive Characterization of Heavy Metal Species in Brownfield Soils, *Environmental Forensics*, 3(2), 191-201, 2002.
- D'Amore, J. J., S. R. Al-Abed, K. G. Scheckel, and J. A. Ryan, Methods for Speciation of Metals in Soils: A Review, *Journal of Environmental Quality*, 34, 1707-1745, 2005.
- Davranche, M., and J. C. Bollinger, Heavy metals desorption from synthesized and natural iron and manganese oxyhydroxides: Effect of reductive conditions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 227(2), 531-539, 2000.
- Degryse, F., J. Buekers, and E. Smolders, Radio-labile cadmium and zinc in soils as affected by pH and source of contamination, *European Journal of Soil Science*, 55(1), 113-121, 2004.
- Degryse, F., and E. Smolders, Mobility of Cd and Zn in polluted and unpolluted Spodosols, *European Journal of Soil Science*, 57(2), 122-133, 2006.
- Dejonghe, L., Zinc-lead deposits of Belgium, *Ore Geology Reviews*, 12(5), 329-354, 1998.
- Dejonghe, L., and M. Boni, The "calamine-type" zinc-lead deposits in Belgium and west Germany: a product of Mesozoic palaeoweathering processes, *Geologica Belgica*, 8(3), 3-14, 2005.
- Denaix, L., Transfert sol-eau-plante d'éléments traces dans les écosystèmes cultivés contaminés, pp. 115, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau, 2007.
- Dolgoplova, A., D. J. Weiss, R. Seltmann, B. Kober, T. F. D. Mason, B. Coles, and C. J. Stanley, Use of isotope ratios to assess sources of Pb and Zn dispersed in the environment during mining and ore processing within the Orlovka-Spokoinoe mining site (Russia), *Applied Geochemistry*, 21(4), 563-579, 2006.
- Domenech, C., J. de Pablo, and C. Ayora, Oxidative dissolution of pyritic sludge from the Aznalcollar mine (SW Spain), *Chemical Geology*, 190(1-4), 339-353, 2002.
- Dong, D., Y. M. Nelson, L. W. Lion, M. L. Shuler, and W. C. Ghiorse, Adsorption of Pb and Cd onto metal oxides and organic material in natural surface coatings as determined by selective extractions: new evidence for the importance of Mn and Fe oxides, *Water Research*, 34(2), 427-436, 2000.
- Ducaroir, J., and I. Lamy, Evidence of trace metal association with soil organic matter using particle size fractionation after physical dispersion treatment, *Analyst*, 120, 741-745, 1995.
- Dupre, B., J. Viers, J. L. Dandurand, M. Polve, P. Benezeth, P. Vervier, and J. J. Braun, Major and trace elements associated with colloids in organic-rich river waters: ultrafiltration of natural and spiked solutions, *Chemical Geology*, 160, 63-80, 1999.
- Durrieu, G., R. Maury-Brachet, and A. Boudou, Goldmining and mercury contamination of the piscivorous fish, *Hoplias aimara* in French Guiana (Amazon basin), *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 60(3), 315-323, 2005.

-E-

- Echevarria, G., Contribution à la prévision du transfert sol-plante des radionucléides, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France, 1996.
- Edenborn, H. M., Use of poly(lactic acid) amendments to promote the bacterial fixation of metals in zinc smelter tailings, *Bioresource Technology*, 92(2), 111-119, 2004.
- El Samrani, A. G., B. S. Lartiges, J. Ghanbaja, J. Yvon, and A. Kohler, Trace element carriers in combined sewer during dry and wet weather: an electron microscope investigation, *Water Research*, 38(8), 2063-2076, 2004.

- Ephraïm, J. H., C. Petterson, M. Nordén, and B. Allart, Potentiometric Titrations of Humic Substances : Do Ionic Strength Effects Depend on the Molecular Weight ?, *Environmental Science and Technology*, 29, 622-628, 1995.
- Ernstberger, H., W. Davison, H. Zhang, A. Tye, and S. Young, Measurement and dynamic modeling of trace metal mobilization in soils using DGT and DIFS, *Environmental Science and Technology*, 36(3), 349-354, 2002.
- Ernstberger, H., H. Zhang, A. Tye, S. Young, and W. Davison, Desorption kinetics of Cd, Zn, and Ni measured in soils by DGT., *Environmental Science and Technology*, 39(6), 1591-1597, 2005.
- Estrade, N., J. Carignan, J. E. Sonke, and O. F. X. Donard, Mass Independent Fractionation of Hg Isotopes During Evaporation and Condensation Processes, in *Goldschmidt Conference*, Cologne, 2007a.
- Estrade, N., J. E. Sonke, and J. Carignan, Mass dependent and nuclear volume fractionation during vacuum and equilibrium evaporation-condensation of liquid mercury, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, submitted, 2007b.
- Evans, E. H., and J. J. Giglio, Interferences in ICPMS: a review, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 8, 1-18, 1993.

-F-

- Fardeau, J. C., Le phosphore assimilable des sols : sa représentation par un modèle fonctionnel à plusieurs compartiments, *Agronomie*, 13, 317-331, 1993.
- Fardeau, J. C., and G. Guiraud, Utilisation des filtres millipores en chimie du sol : application à la caractérisation des cinétiques de dilution isotopique des ions dans le sol, *Annales Agronomie*, 25, 113-117, 1974.
- Fardeau, J. C., and J. Jappé, Nouvelle méthode de détermination du phosphore assimilable par les plantes : extrapolation des cinétiques de dilution isotopique, *C. R. Académie des Sciences Paris*, 282D, 1137-1140, 1976.
- Fardeau, J. C., and J. Jappé, Analyse par dilution isotopique de la fertilité et de la fertilisation phosphorique de quelques sols du Québec, *Canadian Journal of Soil Science*, 58, 251-258, 1978.
- Filgueiras, A. V., I. Lavilla, and C. Bendicho, Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples, *Journal of Environmental Monitoring*, 4, 823-857, 2002.
- Frery, N., R. Maury-Brachet, E. Maillot, M. Deheeger, B. de Merona, and A. Boudou, Gold-mining activities and mercury contamination of native Amerindian communities in French Guiana: Key role of fish in dietary uptake, *Environmental Health Perspectives*, 109(5), 449-456, 2001.
- Freydier, R., B. Dupré, and M. Polve, Analyses by inductively coupled plasma mass spectrometry of Ba concentrations in water and rock samples : comparison between isotope dilution and external calibration with or without international standard, *European Mass Spectroscopy*, 1, 83-291, 1995.
- Fronzl, C., Scandium, in *Handbook of Geochemistry*, edited by K. H. Wedepohl, Springer-Verlag, Berlin, 1970.
- Fukushima, M., S. Tanaka, K. Hasebe, M. Taga, and H. Nakamura, Interpretation of the acid-base equilibrium of humic acid by a continuous pK distribution and electrostatic model, *Analytica Chimica Acta*, 302, 365-373, 1995.
- Fukushima, M., S. Tanaka, H. Nakamura, and S. Ito, Acid-base characterization of molecular weight fractionated humic acid, *Talanta*, 43, 383-390, 1996.

-G-

- Garcia-Sanchez, A., A. Alastuey, and X. Querol, Heavy metal adsorption by different minerals: application to the remediation of polluted soils, *The Science of The Total Environment*, 242(1-3), 179-188, 1999.
- Gee, S., Water-borne coatings for steel, *Jocca-Surface Coatings International*, 80(7), 316-&, 1997.
- Geffard, O., E. His, H. Budzinski, J. F. Chiffolleau, A. Coynel, and H. Etcheber, Effects of storage method and duration on the toxicity of marine sediments to embryos of *Crassostrea gigas* oysters, *Environmental Pollution*, 129(3), 457-465, 2004.
- Gelabert, A., O. Pokrovsky, J. Viers, J. Schott, A. Boudou, and A. Feurtet-Mazel, Interaction between zinc and freshwater and marine diatom species: Surface complexation and Zn isotope fractionation, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(4), 839-857, 2006.
- Gerard, E., G. Echevarria, T. Sterckeman, and J. L. Morel, Cadmium availability to three plant species varying in cadmium accumulation pattern, *Journal of Environmental Quality*, 29(4), 1117-1123, 2000.
- Gleyzes, C., S. Tellier, and M. Astruc, Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 21(6-7), 451-467, 2002.
- Goldstein, S. L., P. Deines, E. H. Oelkers, R. L. Rudnick, and L. M. Walter, Standards for publication of isotope ratio and chemical data in Chemical Geology, *Chemical Geology*, 202, 1-4, 2003.
- Grousset, F. E., J. M. Jouanneau, P. Castaing, G. Lavaux, and C. Latouche, A 70 year Record of Contamination from Industrial Activity Along the Garonne River and its Tributaries (SW France), *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 48(3), 401-414, 1999.
- Gu, X., and L. J. Evans, Surface complexation modelling of Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) adsorption onto kaolinite, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(2), 267-276, 2008.

-H-

- Halliday, A. N., I.C.P. magnetic sector multicollector mass spectrometry and its applications to geochemistry, in *Mineralogical Magazine*, vol. 58A, edited by D. C. Lee, J. N. Christensen, W. Yi, C. M. Hall, C. E. Jones, D. A. H. Teagle, A. J. Walder and P. A. Freedman, pp. 366, Mineralogical Society : London, United Kingdom, United Kingdom, 1994.
- Halliday, A. N., ICP multiple-collector mass spectrometry and in situ high-precision isotopic analysis, in *Reviews in Economic Geology*, vol. 7, edited by J. N. Christensen, D.-C. Lee, C. M. Hall, C. J. Ballentine, M. Rehkämper, W. Yi, X. Luo and D. Barfod, pp. 37, Society of Economic Geologists : Socorro, NM, United States, United States, 1998.
- Halliday, A. N., D.-C. Lee, J. N. Christensen, A. J. Walder, P. A. Freedman, C. E. Jones, C. M. Hall, W. Yi, and D. Teagle, Recent developments in inductively coupled plasma magnetic sector multiple collector mass spectrometry, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes Honour Biography*, 146-147, 21-33, 1995.
- Hamon, R. E., I. Bertrand, and M. J. McLaughlin, Use and abuse of isotopic exchange data in soil chemistry, *Australian Journal of Soil Research*, 40, 1371-1381, 2002.
- Hamon, R. E., E. Lombi, P. Fortunati, A. L. Nolan, and M. J. McLaughlin, Coupling Speciation and Isotope Dilution Techniques To Study Arsenic Mobilization in the Environment, *Environmental Science and Technology*, 38(6), 1794-1798, 2004.

- Hanzlik, J., J. Jehlicka, O. Sebek, Z. Weishauptova, and V. Machovic, Multi-component adsorption of Ag(I), Cd(II) and Cu(II) by natural carbonaceous materials, *Water Research*, 38(8), 2178-2184, 2004.
- Harada, M., Minamata disease: methylmercury poisoning in Japan caused by environmental pollution, *Crit Rev Toxicol*, 25(1), 1995.
- Heumann, K. G., High accuracy in the element analysis by mass spectrometry, *Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie.*, 324., 601 -611., 1986a.
- Heumann, K. G., Isotope dilution mass spectrometry of inorganic and organic substances, *Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie.*, 325., 661-666., 1986b.
- Heumann, K. G., Isotope-dilution ICP-MS for trace element determination and speciation: from a reference method to a routine method?, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 378(2), 318 - 329, 2004.
- Holm, P. E., H. Rootzen, O. Borggaard, J. P. Moberg, and T. H. Christensen, Correlation of cadmium distribution coefficients to soil characteristics, *Journal of Environmental Quality*, 32, 138-145, 2003.

-J-

- John, S. G., J. Genevieve Park, Z. Zhang, and E. A. Boyle, The isotopic composition of some common forms of anthropogenic zinc, *Chemical Geology*, 245(1-2), 61-69, 2007.
- Johnson, C. M., B. L. Beard, and F. Albarede, Geochemistry of non-traditional stable isotopes, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 55, 1-21, 2004.
- Jouanneau, J.-M., Pb, Zn, Cs, Sc and rare earth elements as tracers of the Loire and Gironde particles on the Biscay shelf (SW France), in *Oceanologica Acta*, vol. 21, edited by O. Weber, F. E. Grousset and B. Thomas, pp. 233, Gauthier-Villars : Paris, France, France, 1998.
- Jouanneau, J. M., B. Boutier, J.-F. Chiffolleau, C. Latouche, and I. Philipps, Cadmium in the gironde fluvioestuarine system: Behaviour and flow, *The Science of The Total Environment*, 97-98, 465-479, 1990.
- Jouanneau, J.-M., Y. Lapaquellerie, and C. Latouche, Origin and pathways of Cd contamination in the Gironde estuary, Garonne River and tributaries, *Environmental Contamination*, 373 -389, 1993.
- Jozereau, C., La production de zinc dans la vallée du Lot depuis le XIXème siècle. Conséquences sur l'environnement., in *Master Diploma of the University of Bordeaux I*, pp. 21, 1997.
- Juillot, F., G. Morin, P. Ildefonse, T. P. Trainor, M. Benedetti, L. Galois, G. Calas, and G. E. Brown, Occurrence of Zn/Al hydrotalcite in smelter-impacted soils from northern France: Evidence from EXAFS spectroscopy and chemical extractions, *American Mineralogist*, 88(4), 509-526, 2003.

-K-

- Kasuya, M., Recent epidemiological studies on itai-itai disease as a chronic cadmium poisoning in Japan, *Water Science and Technology*, 42(7-8), 147-154, 2000.
- Kavner, A., F. Bonet, A. Shahar, J. Simon, and E. D. Young, The isotopic effects of electron transfer: An explanation for Fe isotope fractionation in nature, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(12), 2971-2979, 2005.
- Köhler, S., Quantifying the Role of Natural Organic Acids on pH and Buffering in Swedish Surface Waters, pp. 64, Université des Sciences Agricoles suédoise, 1992.

- Kraepiel, A. M. L., J. F. Chiffolleau, J. M. Martin, and F. M. M. Morel, Geochemistry of trace metals in the Gironde estuary, *Geochimica Cosmochimica Acta*, 61, 1421–1436, 1997.
- Kucha, H., A. Martens, R. Ottenburgs, W. De Vos, and W. Viaene, Primary minerals of Zn-Pb mining and metallurgical dumps and their environmental behavior at Plombières, Belgium, *Environmental Geology*, 27, 1-15, 1996.
- Kumpiene, J., A. Lagerkvist, and C. Maurice, Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments - A review, *Waste Management*, 28(1), 215-225, 2008.

-L-

- Labanowski, J., J. Sebastia, E. Foy, T. Jongmans, I. Lamy, and F. van Oort, Fate of metal-associated POM in a soil under arable land use contaminated by metallurgical fallout in northern France, *Environmental Pollution*, 149(1), 59-69, 2007.
- Labonne, M., D. B. Othman, and J.-M. Luck, Use of non-radioactive, mono-isotopic metal tracer for studying metal (Zn, Cd, Pb) accumulation in the mussel *Mytilus galloprovincialis*, *Applied Geochemistry*, 17(10), 1351-1360, 2002.
- Lapaquellerie, Y., J. M. Jouanneau, N. Maillet, and C. Latouche, Pollution en cadmium dans les sédiments du Lot (France) et calcul du stock de polluant, *Environmental Technology*, 16(12), 1145-1154, 1995.
- Latouche, C., La pollution en cadmium de l'estuaire de la Gironde, *Bulletin de l'Institut de Géologie du Bassin d'Aquitaine*, 44, 15, 1988.
- Latouche, C., La pollution par le cadmium des huitres sauvages de l'Estuaire de la Gironde. Origine. Mécanismes responsables de la fixation du cadmium, *Ichthyophysiol Acta*, 15, 139-152, 1992.
- Latouche, C., and J. M. Jouanneau, Etude de la dynamique de l'eau et des sédiments, in *Estuaire de la Gironde : Livre Blanc*, edited by J. L. Mauvais and J. F. Guillaud, pp. 8–21, Agence de l'Eau Adour-Garonne and IFREMER, 1994.
- Latrille, C., Localisation des éléments traces métalliques dans les sols. Application au fond géochimique naturel., pp. 125, University of Nancy I, 1998.
- Lee, S., Geochemistry and partitioning of trace metals in paddy soils affected by metal mine tailings in Korea, *Geoderma*, 135, 26-37, 2006.
- Leguedois, S., F. van Oort, T. Jongmans, and P. Chevallier, Morphology, chemistry and distribution of neofomed spherulites in agricultural land affected by metallurgical point-source pollution, *Environmental Pollution*, 130(2), 135-148, 2004.
- Leleyter, L., and J.-L. Probst, A new sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace elements in river sediments, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 73(2), 109-128, 1999.
- Li, X., and I. Thornton, Chemical partitioning of trace and major elements in soils contaminated by mining and smelting activities, *Applied Geochemistry*, 16(15), 1693-1706, 2001.
- Lombi, E., R. E. Hamon, S. P. McGrath, and M. J. McLaughlin, Lability of Cd, Cu, and Zn in Polluted Soils Treated with Lime, Beringite, and Red Mud and Identification of a Non-Labile Colloidal Fraction of Metals Using Isotopic Techniques, *Environmental Science and Technology*, 37(5), 979-984, 2003.
- Lottermoser, B. G., Mobilization of heavy metals from historical smelting slag dumps, north Queensland, Australia, *Mineralogical Magazine*, 66(4), 475-490, 2002.
- Lubal, P., D. Široky, D. D. Fetsch, and J. Havel, The acidobasic complexation properties of humic acids, Study of complexation of Czech humic acids with metal ions, *Talanta*, 47, 401-412, 1998.

Luck, J. M., Zinc and copper isotopes as tracers of metal origin in the dissolved and particulate loads of rain, in *LPI Contribution*, edited by D. B. Othman, F. Albarede and P. Telouk, pp. 177, Lunar and Planetary Institute : Houston, TX, United States, United States, 1999.

-M-

Ma, Y., E. Lombi, I. W. Oliver, A. L. Nolan, and M. J. McLaughlin, Long-Term Aging of Copper Added to Soils, *Environ. Sci. Technol.*, 40(20), 6310-6317, 2006a.

Ma, Y. B., E. Lombi, A. L. Nolan, and M. J. McLaughlin, Determination of labile Cu in soils and isotopic exchangeability of colloidal Cu complexes, *European Journal of Soil Science*, 57(2), 147-153, 2006b.

Ma, Y. B., E. Lombi, A. L. Nolan, and M. J. McLaughlin, Short-term natural attenuation of copper in soils: Effects of time, temperature, and soil characteristics, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 25(3), 652-658, 2006c.

Malinovsky, D., R. Dahlgvist, D. C. Baxter, J. Ingri, and I. Rodushkin, Performance of diffusive gradients in thin films for measurement of the isotopic composition of soluble Zn, *Analytica Chimica Acta*, 537(1-2), 401-405, 2005.

Manceau, A., M. C. Boisset, G. Sarret, J. L. Hazemann, M. Mench, P. Cambier, and R. Prost, Direct determination of lead speciation in contaminated soils by EXAFS spectroscopy, *Environmental Science Technology*, 30, 1540-1552, 1996.

Manceau, A., B. Lanson, and V. A. Drits, Structure of heavy metal sorbed birnessite, *Geochimica Cosmochimica Acta*, 66, 639-2663, 2002.

Manceau, A., B. Lanson, M. L. Schlegel, J. C. Harge, M. Musso, L. Eybert-Berard, J. L. Hazemann, D. Chateigner, and G. M. Lambie, Quantitative Zn speciation in smelter-contaminated soils by EXAFS spectroscopy, *American Journal of Science*, 300(4), 289-343, 2000.

Manciulea, A., and M. H. Ramsey, Effect of scale of Cd heterogeneity and timing of exposure on the Cd uptake and shoot biomass, of plants with a contrasting root morphology, *Science of The Total Environment*, 367(2-3), 958-967, 2006.

Manz, M., and L. J. Castro, The environmental hazard caused by smelter slags from the Sta. Maria de la Paz mining district in Mexico, *Environmental Pollution*, 98(1), 7-13, 1997.

Marechal, C., and F. Albarede, Ion-exchange fractionation of copper and zinc isotopes, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(9), 1499-1509, 2002.

Marechal, C. N., Abundance of zinc isotopes as a marine biogeochemical tracer, in *Geochemistry, Geophysics, Geosystems - G 3*, vol. 1, edited by E. Nicolas, C. Douchet and F. Albarede, American Geophysical Union and The Geochemical Society, United States, United States, 2000.

Marechal, C. N., Isotopic fractionation of Cu and Zn between chloride and nitrate solutions and malachite or smithsonite at 30 degrees and 50 degrees C, in *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 66, edited by S. M. F. Sheppard, pp. 484, Pergamon : Oxford, International, International, 2002.

Marechal, C. N., P. Telouk, and F. Albarede, Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry, *Chemical Geology*, 156(1-4), 251-273, 1999.

Marin, B., M. Valladon, M. Polve, and A. Monaco, Reproducibility testing of a sequential extraction scheme for the determination of trace metal speciation in marine reference sediment by inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 342, 91-112, 1997.

- Maskall, J. E., and I. Thornton, Chemical partitioning of heavy metals in soils, clays and rocks at historical lead smelting sites, *Water Air and Soil Pollution*, 108(3-4), 391-409, 1998.
- Mason, T. F. D., D. J. Weiss, J. B. Chapman, J. J. Wilkinson, S. G. Tessalina, B. Spiro, M. S. A. Horstwood, J. Spratt, and B. J. Coles, Zn and Cu isotopic variability in the Alexandrinka volcanic-hosted massive sulphide (VHMS) ore deposit, Urals, Russia, *Chemical Geology*, 221(3-4), 170-187, 2005.
- Mason, T. F. J. e. a., High-precision Cu and Zn isotope analysis by plasma source mass spectrometry Part 1. Spectral interferences and their correction, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19, 209-217, 2004a.
- Mason, T. F. J. e. a., High-precision Cu and Zn isotope analysis by plasma source mass spectrometry Part 2. Correcting for mass discrimination effects, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19, 218-226, 2004b.
- Massio, J. C., Facteurs d'évolution des matières en suspension minérales et organiques dans les eaux du Lot, pp. 193, Université Paul Sabatier, Toulouse, 1976.
- Masson, M., G. Blanc, and J. Schafer, Geochemical signals and source contributions to heavy metal (Cd, Zn, Pb, Cu) fluxes into the Gironde Estuary via its major tributaries, *Science of The Total Environment*, 370(1), 133-146, 2006.
- Matsuda, K., E. Kobayashi, Y. Okubo, Y. Suwazono, T. Kido, M. Nishijo, H. Nakagawa, and K. Nogawa, Total cadmium intake and mortality among residents in the Jinzu River Basin, Japan, *Archives of Environmental Health*, 58(4), 218-222, 2003.
- Mattielli, N., J. Rimetz, J. Petit, E. Perdrix, K. Deboudt, P. Flament, and D. Weis, Zn-Cu isotopic study and speciation of airborne metal particles within a 5-km zone of a lead/zinc smelter, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(18, Supplement 1), A401, 2006.
- McCullagh, C., and G. C. Saunders, Enhanced adsorption of Cd (II) on a hydrous Al (III) floc in the presence of a modified form of polyethylenimine, *Water Research*, 39(13), 2799-2806, 2005.
- McGrath, S. P., F. J. Zhao, and E. Lombi, Phytoremediation of metals, metalloids, and radionuclides, in *Advances in Agronomy*, Vol 75, vol. 75, pp. 1-56, 2002.
- Minear, and Keith, Inorganic Species, part 1, in *Water Analysis*, vol. 1, Academic Press, New York, 1982.
- Moatar, F., G. Person, M. Meybeck, A. Coynel, H. Etcheber, and P. Crouzet, The influence of contrasting suspended particulate matter transport regimes on the bias and precision of flux estimates, *Science of The Total Environment*, 370(2-3), 515-531, 2006.
- Moynier, F., F. Albarède, and G. F. Herzog, Isotopic composition of zinc, copper, and iron in lunar samples, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 70, 2006.

-N-

- Nahmani, J., Y. Capowiez, and P. Lavelle, Effects of metal pollution on soil macroinvertebrate burrow systems, *Biology and Fertility of Soils*, 42(1), 31-39, 2005.
- Nan, Z., J. Li, J. Zhang, and G. Cheng, Cadmium and zinc interactions and their transfer in soil-crop system under actual field conditions, *The Science of The Total Environment*, 285(1-3), 187-195, 2002.
- Nolan, A.L., Y. Ma, E. Lombi, and M. J. McLaughlin, Measurement of Labile Cu in Soil Using Stable Isotope Dilution an Iotope Ratio Analysis by ICP-MS, in *ICOBTE 8*, 2005a.
- Nolan, A. L., H. Zhang, and M. J. McLaughlin, Prediction of Zinc, Cadmium, Lead, and Copper Availability to Wheat in Contaminated Soils Using Chemical Speciation,

- Diffusive Gradients in Thin Films, Extraction, and Isotopic Dilution Techniques, *Journal of Environmental Quality*, 34, 496–507, 2005b.
- Nriagu, J. O., Saturnine gout among Roman aristocrats. Did lead poisoning contribute to the fall of the Empire?, *N Engl J Med*, 308(11), 1983.
- Nriagu, J. O., and J. M. Pacyna, Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals, *Nature*, 333(6169), 1988.

-O-

- Oliver, I. W., Y. Ma, E. Lombi, A. L. Nolan, and M. J. McLaughlin, Stable Isotope Techniques for Assessing Labile Cu in Soils: Development of an *L*-Value Procedure, Its Application, and Reconciliation with *E* Values, *Environmental Science and Technology*, 40(10), 3342-3348, 2006.
- Olivié-Lauquet, G., T. Allard, J. Bertaux, and J.-P. Muller, Crystal chemistry of suspended matter in a tropical hydrosystem, Nyong basin (Cameroon, Africa), *Chemical Geology*, 170, 113-131, 1999.
- Outten, C. E., and T. V. O'Halloran, *Science*, 292, 2488–2492, 2001.

-P-

- Panfili, F., A. Manceau, G. Sarret, L. Spadini, T. Kirpichtchikova, V. Bert, A. Laboudigue, M. A. Marcus, N. Ahamdach, and M.-F. Libert, The effect of phytostabilization on Zn speciation in a dredged contaminated sediment using scanning electron microscopy, X-ray fluorescence, EXAFS spectroscopy, and principal components analysis, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(9), 2265-2284, 2005.
- Parat, C., L. Denaix, J. Leveque, R. Chaussod, and F. Andreux, The organic carbon derived from sewage sludge as a key parameter determining the fate of trace metals, *Chemosphere*, 69, 636-643, 2007.
- Parsons, M. B., D. K. Bird, M. T. Einaudi, and C. N. Alpers, Geochemical and mineralogical controls on trace element release from the Penn Mine base-metal slag dump, California, *Applied Geochemistry*, 16(14), 1567-1593, 2001.
- Petit, J., C. J., J. De Jong, L. Chou, and N. Mattielli, Development of Cu and Zn Isotope MC-ICP-MS measurements: Application to Suspended Particulate Matter and Sediments from the Scheldt Estuary, *Geostandard and Geoanalytical Research*, in press, 2007.
- Petit, J., A. Taillez, S. Verheyden, L. Chou, and N. Mattielli, Cu and Zn isotope fractionation along the Scheldt estuary, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(18, Supplement 1), A485, 2006.
- Pichat, S., C. Douchet, and F. Albarede, Zinc isotope variations in deep-sea carbonates from the eastern equatorial Pacific over the last 175 ka, *Earth and Planetary Science Letters*, 210(1-2), 167-178, 2003.
- Pickering, W. F., Metal ion speciation -- soils and sediments (a review), *Ore Geology Reviews*, 1(1), 83-146, 1986.
- Pokrovsky, O. S., J. Viers, and R. Freydier, Zinc stable isotope fractionation during its adsorption on oxides and hydroxides, *Journal of Colloid and Interface Science*, 291(1), 192-200, 2005.

-Q-

- Querol, X., R. Juan, A. Lopez-Soler, J. Fernandez-Turiel, and C. R. Ruiz, Mobility of trace elements from coal and combustion wastes, *Fuel*, 75(7), 821-838, 1996.
- Querol, X., J. C. Umana, A. Alastuey, C. Ayora, A. Lopez-Soler, and F. Plana, Extraction of soluble major and trace elements from fly ash in open and closed leaching systems, *Fuel*, 80(6), 801-813, 2001.

-R-

- Ramo, J., K. Saarinen, and M. Sillanpaa, Uniform corrosion of titanium in alkaline hydrogen peroxide conditions: influence of transition metals and inhibitors calcium and silicate, *Materials and Corrosion-Werkstoffe Und Korrosion*, 53(12), 898-901, 2002.
- Rehkämper, M., M. Schönbachler, and C. Stirling, Multiple Collector ICP-MS: Introduction to Instrumentation, Measurement Techniques and Analytical Capabilities, *Geostandards Newsletter*, 25(1), 23-40, 2001.
- Richter, F. M., R. A. Mendybaev, J. N. Christensen, I. D. Hutcheon, R. W. Williams, N. C. Sturchio, and A. D. Beloso, Jr., Kinetic isotopic fractionation during diffusion of ionic species in water, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(2), 277, 2006.
- Riddle, C., A. Vandervoet, and W. Doherty, Rock analysis using ICPMS: a review, *Geostandards Newsletters*, 12, 203-234, 1988.
- Riggall, J., and R. Von Wandruszka, Conductimetric characterization of dissolved humic materials, *Talanta*, 57, 519-526, 2002.
- Ripperger, S., and M. Rehkämper, Precise determination of cadmium isotope fractionation in seawater by double spike MC-ICPMS, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(3), 631-642, 2007.
- Robert, S., G. Blanc, J. Schafer, G. Lavaux, and G. Abril, Metal mobilization in the Gironde Estuary (France): the role of the soft mud layer in the maximum turbidity zone, *Marine Chemistry*, 87(1-2), 1-13, 2004.
- Rodriguez-Gonzalez, P., J. M. Marchante-Gayon, J. I. Garcia Alonso, and A. Sanz-Medel, Isotope dilution analysis for elemental speciation: a tutorial review, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 60(2), 151-207, 2005.
- Rodushkin, I., A. Stenberg, H. Andrén, D. Malinovsky, and D. C. Baxter, Isotopic fractionation during diffusion of transition metal ions in solution, *Analytical Chemistry*, 76, 2148-2151, 2004.
- Rosman, K. J. R., A survey of the isotopic and elemental abundance of zinc, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 36(7), 801, 1972.
- Rosman, K. J. R., and P. D. P. Taylor, *Pure and Applied Chemistry*, 70, 217-235, 1998.
- Rudnick, R. L., and S. Gao, Treatise on Geochemistry, in *3.01 Composition of the Continental Crust*, vol. 3, pp. 1-64, Elsevier, 2003.

-S-

- Sahuquillo, A., G. Rauret, M. Bianchi, A. Rehnert, and H. Muntau, Mercury determination in solid phases from application of the modified BCR-sequential extraction procedure: a valuable tool for assessing its mobility in sediments, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 375(4), 578 - 583, 2003.

- Salomons, W., Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, prevention, *Journal of Geochemical Exploration Heavy Metal Aspects of Mining Pollution and Its Remediation*, 52(1-2), 5-23, 1995.
- Sappin-Didier, V., S. Brayette, C. Jade, D. Baize, P. Masson, and M. Mench, Phytodisponibilité du cadmium pour le blé. Rôle des paramètres pédologiques et agronomiques (programme QUASAR), in *Les éléments traces métalliques dans les sols : approches fonctionnelles et spatiales*, edited by D. Baize and M. Tercé, pp. 481-504, INRA, Paris, 2002.
- Sarret, G., J. Balesdent, L. Bouziri, J. M. Garnier, M. A. Marcus, N. Geoffroy, F. Panfili, and A. Manceau, Zn speciation in the organic horizon of a contaminated soil by micro-x-ray fluorescence, micro- and powder-EXAFS spectroscopy, and isotopic dilution, *Environmental Science & Technology*, 38(10), 2792-2801, 2004.
- Schafer, J., G. Blanc, S. Audry, D. Cossa, and C. Bossy, Mercury in the Lot-Garonne River system (France): Sources, fluxes and anthropogenic component, *Applied Geochemistry*, 21(3), 515-527, 2006.
- Schafer, J., G. Blanc, Y. Lapaquellerie, N. Maillet, E. Maneux, and H. Etcheber, Ten-year observation of the Gironde tributary fluvial system: fluxes of suspended matter, particulate organic carbon and cadmium, *Marine Chemistry*, 79(3-4), 229-242, 2002.
- Scheinost, A. C., R. Kretzschmar, and S. Pfister, Combining selective sequential extractions, x-ray absorption spectroscopy, and principal component analysis for quantitative zinc speciation in soil, *Environmental Science & Technology*, 36(23), 5021-5028, 2002.
- Schmitz, C. J., World Non-Ferrous Metal Production and Prices, 1700–1976, pp. 432, Frank Cass and Co. Ltd, London, 1979.
- Schwab, P., D. Zhu, and M. K. Banks, Heavy metal leaching from mine tailings as affected by organic amendments, *Bioresource Technology*, 98(15), 2935-2941, 2007.
- Scott-Fordsmand, J. J., D. Stevens, and M. McLaughlin, Do Earthworms Mobilize Fixed Zinc from Ingested Soil?, *Environ. Sci. Technol.*, 38(11), 3036-3039, 2004.
- Shotyk, W., Peat bog archives of atmospheric metal deposition: geochemical evaluation of peat profiles, natural variations in metal concentrations, and metal enrichment factors, *Environmental Reviews*, 4, 149-183, 1996.
- Sigg, L., P. Behra, and W. Stumm, Chimie des milieux aquatiques, in *2ème Cycle, Ecoles d'Ingénieurs*, pp. 567, Dunod, Liège, 2000.
- Sinaj, S., F. Mächler, and E. Frossard, Assessment of Isotopically Exchangeable Zinc in Polluted and Nonpolluted Soils, *Soil Science Society of America Journal*, 63, 1618-1625, 1999.
- Sipter, E., E. Rozsa, K. Gruiz, E. Tatrai, and V. Morvai, Site-specific risk assessment in contaminated vegetable gardens, *Chemosphere*, *In Press*, *Corrected Proof*.
- Sivry, Y., L. Denaix, M. Fabregue, J. Riotte, C. Zouiten, V. Sappin-Didier, and B. Dupre, Study of trace elements reactivity in polluted soils: Measure of Cd, Zn, Cu and Pb lability by using DGT and isotopic dilution methods, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 71(15), A944-A944, 2007.
- Sivry, Y., B. Dupre, J. Sonke, J. Viers, S. Audry, J. Schafer, G. Blanc, and J. Riotte, Use of Cd and Zn isotopic variations in a sedimentary core to trace anthropogenic contamination, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 70(18), A595-A595, 2006a.
- Sivry, Y., J. Riotte, and B. Dupre, Study of exchangeable metal on colloidal humic acids and particulate matter by coupling ultrafiltration and isotopic tracers: Application to natural waters, *Journal of Geochemical Exploration*, 88(1-3), 144-147, 2006b.
- Sivry, Y., J. Riotte, M. Munoz, V. Sappin-Didier, and B. Dupre, Study of labile Cd pool in contaminated soil using stable isotope analysis, radioactive isotope dilution and sequential extraction, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 70(18), A594-A594, 2006c.

- Sivry, Y., J. Riotte, J. Sonke, S. Audry, J. Schafer, J. Viers, G. Blanc, and B. Dupre, Zn isotopes as tracers of anthropogenic pollution from Zn-ore smelters. The Riou Mort-Lot River system, *Chemical Geology*, *Under revision*, 2008.
- Smolders, E., K. Brans, A. Foldi, and R. Merckx, Cadmium fixation in soils measured by isotopic dilution, *Soil Science Society of America Journal*, *63*(1), 78-85, 1999.
- Sobanska, S., N. Ricq, A. Laboudigue, R. Guillermo, C. Bremard, J. Laureyns, J. C. Merlin, and J. P. Wignacourt, Microchemical investigations of dust emitted by a lead smelter, *Environmental Science & Technology*, *33*(9), 1334-1339, 1999.
- Sonke, J. E., W. C. Burnett, J. A. Hoogewerff, S. R. van der Laan, J. Vangronsveld, and D. R. Corbett, Reconstructing 20th century lead pollution and sediment focusing in a peat land pool (Kempen, Belgium), via ^{210}Pb dating, *Journal of Paleolimnology*, *29*(1), 95-107, 2003.
- Sonke, J. E., J. A. Hoogewerff, S. R. van der Laan, and J. Vangronsveld, A chemical and mineralogical reconstruction of Zn-smelter emissions in the Kempen region (Belgium), based on organic pool sediment cores, *The Science of The Total Environment*, *292*(1-2), 101-119, 2002.
- Sonke, J. E., Y. Sivry, J. Viers, R. Freydier, L. Dejonghe, L. André, J. K. Aggarwal, F. Fontan, and B. Dupré, Historical variations in the isotopic composition of atmospheric zinc deposition from a zinc smelter, *Chemical Geology*, *In Press*, Accepted Manuscript, 2008.
- Steffen, W., A. Sanderson, P. D. Tyson, J. Jäge, P. A. Matson, B. Moore III, F. Oldfield, K. Richardson, H.-J. Schellnhuber, B. L. Turner II, and R. J. Wasson, Global Change and the Earth System: A Planet Under Pressure, in *Global Change, IGBP Series*, vol. XII, edited by Springer-Verlag, pp. 336, Berlin, GR, 2004.
- Stenberg, A. e. a., Isotopic Variations of Zn in Biological Materials, *Analytical Chemistry*, *76*, 3971-3978, 2004.
- Stengel, P., and S. Gelin, Sol interface fragile, edited by INRA, pp. 213, 1998.
- Strelow, F. W. E., Improved separation of cadmium from indium, zinc, gallium and other elements by anion-exchange chromatography in hydrobromic nitric acid mixtures, *Analytica Chimica Acta*, *100*, 577-588, 1978.

-T-

- Tack, F. M. G., S. P. Singh, and M. G. Verloo, Heavy metal concentrations in consecutive saturation extracts of dredged sediment derived surface soils, *Environmental Pollution*, *103*(1), 109-115, 1998.
- Tack, F. M. G., E. Van Ranst, C. Lievens, and R. E. Vandenberghe, Soil solution Cd, Cu and Zn concentrations as affected by short-time drying or wetting: The role of hydrous oxides of Fe and Mn, *Geoderma*, *137*(1-2), 83-89, 2006.
- Tanimizu, M., Absolute Isotopic Composition and Atomic Weight of Commercial Zinc Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Analytical Chemistry*, *74*, 5814-5819, 2002.
- Taylor, S. R., and S. M. McLennan, The geochemical evolution of the continental crust, in *Reviews of Geophysics*, vol. 33, pp. 241, American Geophysical Union : Washington, DC, United States, United States, 1995.
- Terzano, R., M. Spagnuolo, B. Vekemans, W. De Nolf, K. Janssens, G. Falkenberg, S. Flore, and P. Ruggiero, Assessing the origin and fate of Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, and V in industrial polluted soil by combined microspectroscopic techniques and bulk extraction methods, *Environmental Science & Technology*, *41*, 6762-6769, 2007.

- Tessier, A., and P. G. C. Campbell, Comment on pitfalls of sequential extraction, *Water Research*, 25, 115-117, 1991.
- Tessier, A., P. G. C. Campbell, and M. Bisson, Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Analytical Chemistry*, 51(7), 844-850, 1979.
- Thouvenin, B., J. L. Gonzalez, and B. Boutier, Modelling of pollutant behaviour in estuaries: Application to cadmium in the Loire estuary, *Marine Chemistry*, 58(1-2), 147-161, 1997.

-U-

- Ullrich, S. M., M. H. Ramsey, and E. Helios-Rybicka, Total and exchangeable concentrations of heavy metals in soils near Bytom, an area of Pb/Zn mining and smelting in Upper Silesia, Poland, *Applied Geochemistry*, 14(2), 187-196, 1999.

-V-

- Valladon, M., Geostandards and Geoanalysis 2001 Bibliographic Review, *Geostandards Newsletter*, 26(3), 313-332, 2002.
- Valladon, M., Geostandards and Geoanalytical Research Bibliographic Review 2002, *Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 27(3), 273 - 299, 2003.
- Valladon, M., Geostandards and Geoanalytical Research Bibliographic Review 2003, *Geostandards and Geoanalytical Research*, 28(3), 449-478, 2004.
- Valladon, M., Geostandards and Geoanalytical Research bibliographic review 2004., *Geostandards and Geoanalytical Research*, 29, 339-371, 2005.
- Vance, D., C. Archer, J. Bermin, G. Kennaway, E. J. Cox, P. J. Statham, M. C. Lohan, and M. J. Ellwood, Zn isotopes as a new tracer of metal micronutrient usage in the oceans, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(18, Supplement 1), A666, 2006.
- Vassilev, S. V., C. G. Vassileva, A. I. Karayigit, Y. Bulut, A. Alastuey, and X. Querol, Phase-mineral and chemical composition of fractions separated from composite fly ashes at the Soma power station, Turkey, *International Journal of Coal Geology*, 61(1-2), 65-85, 2005.
- Venditti, D., S. Durecu, and J. Berthelin, A multidisciplinary approach to assess history, environmental risks, and remediation feasibility of soils contaminated by metallurgical activities. Part A: Chemical and physical properties of metals and leaching ability, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 38(4), 411-420, 2000.
- Vieira dos Santos, A. C., and J. C. Masini, Evaluating the removal of Cd(II), Pb(II) and Cu(II) from a wastewater sample of a coating industry by adsorption onto vermiculite, *Applied Clay Science*, 37(1-2), 167-174, 2007.
- Viers, J., B. Dupré, M. Polve, J. Schott, J. L. Dandurand, and J. J. Braun, Chemical weathering in the drainage basin of a tropical watershed (Nsimi-Zoetele site, Cameroon) : comparison between organic-poor and organic-rich waters, *Chemical Geology*, 140, 181-206, 1997.
- Viers, J., P. Oliva, A. Nonell, A. Gelabert, J. E. Sonke, R. Freydier, R. Gainville, and B. Dupre, Evidence of Zn isotopic fractionation in a soil-plant system of a pristine tropical watershed (Nsimi, Cameroon), *Chemical Geology*, 239(1-2), 124-137, 2007.
- Viers, J., and G. J. Wasserburg, Behavior of Sm and Nd in a lateritic soil profile, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(9), 2043-2054, 2004.

- Vijver, M., T. Jager, L. Posthuma, and W. Peijnenburg, Metal uptake from soils and soil-sediment mixtures by larvae of *Tenebrio molitor* (L.) (Coleoptera), *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 54(3), 277-289, 2003.
- Vyazovan, G., V. N. Kryukova, V. P. Latyshev, E. I. Ivanova, and E. A. Pizar'Kova, The adsorption properties of semicokes from coals of the Sakhalin and Irkutsk basins, *Solid fuel chemistry.*, 35, 33-37, 2002.

-W-

- Wang, X. P., X. Q. Shan, S. Z. Zhang, and B. Wen, A model for evaluation of the phytoavailability of trace elements to vegetables under the field conditions, *Chemosphere*, 55(6), 811-822, 2004.
- Wedepohl, K. H., The Composition of the Continental-Crust, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 59(7), 1217-1232, 1995.
- Weiss, D. J., T. F. D. Mason, F. J. Zhao, G. J. D. KIRK, B. J. Coles, and M. S. A. Horstwood, Isotopic discrimination of zinc in higher plants, *New Phytologist*, 165, 703-710, 2005.
- Weiss, D. J., N. Rausch, T. F. D. Mason, B. J. Coles, J. J. Wilkinson, L. Ukonmaanaho, T. Arnold, and T. M. Nieminen, Atmospheric deposition and isotope biogeochemistry of zinc in ombrotrophic peat, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(14), 3498-3517, 2007.
- Wendling, L. A., J. K. Kirby, and M. J. McLaughlin, A Novel Technique to Determine Cobalt Exchangeability in Soils Using Isotope Dilution, *Environmental Science and Technology*, 42(1), 140-146, 2008.
- Wilkinson, J. J., Zinc isotope variation in hydrothermal ore deposits, in *Abstracts with Programs - Geological Society of America*, vol. 36, edited by D. J. Weiss, T. F. D. Mason, B. J. Coles and H. L. Crowther, pp. 445, Geological Society of America (GSA) : Boulder, CO, United States, United States, 2004.
- Wilkinson, J. J., D. J. Weiss, T. F. D. Mason, and B. J. Coles, Zinc isotope variation in hydrothermal systems: preliminary evidence from Irish Midlands ore fields, *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists*, 100, 583-590, 2005.
- Wingenfelder, U., B. Nowack, G. Furrer, and R. Schulin, Adsorption of Pb and Cd by amine-modified zeolite, *Water Research*, 39(14), 3287-3297, 2005.
- Wolfgang Friesl, E. L., Othmar Horak, Walter W. Wenzel, Immobilization of heavy metals in soils using inorganic amendments in a greenhouse study, *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 166(2), 191-196, 2003.
- Wombacher, F., and M. Rehkaemper, Problems and suggestions concerning the notation of cadmium stable isotope compositions and the use of reference materials, *Geostandards and Geoanalytical Research*, 28(1), 173, 2004.
- Wombacher, F., M. Rehkaemper, and K. Mezger, Cadmium isotope abundance measurements by MC-ICPMS, *Schriftenreihe der Deutschen Geologischen Gesellschaft*, 9, 156, 1999.
- Wombacher, F., M. Rehkaemper, and K. Mezger, Determination of the mass-dependence of cadmium isotope fractionation during evaporation, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(10), 2349, 2004.
- Wombacher, F., M. Rehkaemper, K. Mezger, and C. Muenker, Stable isotope compositions of cadmium in geological materials and meteorites determined by multiple-collector ICPMS, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(23), 4639, 2003.
- Wombacher, F., M. Rehkaemper, K. Mezger, C. Muenker, and A. Bischoff, Evaporation/condensation related cadmium isotope fractionation in ordinary chondrites, *Meteoritics & Planetary Science*, 36(9, Suppl.), 225, 2001.

- Wombacher, F., M. Rehkaemper, K. Mezger, C. Muenker, and A. Bischoff, Stable isotope compositions of cadmium in stony meteorites, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(15A), 844, 2002.
- Wombacher, F., M. Rehkaemper, C. Muenker, and K. Mezger, Cadmium isotope analysis by MC-ICPMS, *Eos, Transactions, American Geophysical Union*, 81(48, Suppl.), 1362, 2000.

-Y-

- Yong, R. N., and R. Galvez-Cloutier, Selective sequential extraction analysis of heavy-metal retention in soil, *Canadian Geotechnical Journal*, 30, 834-847, 1993.
- Young, E. D., R. D. Ash, A. Galy, and N. S. Belshaw, Mg isotope heterogeneity in the Allende meteorite measured by UV laser ablation-MC-ICPMS and comparisons with O isotopes, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(4), 683-698, 2002a.
- Young, E. D., A. Galy, and H. Nagahara, Kinetic and equilibrium mass-dependent isotope fractionation laws in nature and their geochemical and cosmochemical significance, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(6), 1095-1104, 2002b.
- Young, S. D., A. Tye, A. Carstensen, L. Resende, and N. Crout, Methods for determining labile cadmium and zinc in soil, *European Journal of Soil Science*, 51, 129-136, 2000.

-Z-

- Zhang, H., W. Davison, B. Knight, and S. P. McGrath, In situ measurements of solution concentrations and fluxes of trace metals in soils using DGT, *Environmental Science and Technology*, 32(5), 704-710, 1998.
- Zhu, X. K., Y. Guo, R. J. P. Williams, R. K. O'Nions, A. Matthews, N. S. Belshaw, G. W. Canters, E. C. de Waal, U. Weser, B. K. Burgess, and B. Salvato, Mass fractionation processes of transition metal isotopes, *Earth and Planetary Science Letters*, 200(1-2), 47, 2002.

Annexes

Etude de la Contamination en As, Cd, Pb et Zn des jardins potagers de la commune de Viviez (12)

Cette étude a été réalisée dans le cadre d'une collaboration entre le LMTG et l'Equipe Transfert Sol-Plante et Biogéochimie des Éléments Traces - UMR Transfert Sol Plante et Cycle des Eléments Minéraux dans les écosystèmes cultivés de l'INRA - Centre de Bordeaux Aquitaine par L. Denaix, S. Bussière, Y. Sivry, B. Dupré, C. Fontaine, V. Sappin-Didier.



1.2.1/ Introduction

La production industrielle, en particulier la métallurgie, a conduit à la dissémination de contaminants chimiques dans l'environnement. Suivant les procédés métallurgiques, cette fuite vers l'environnement peut être plus ou moins forte et conduire, localement, à des contaminations des sols, des eaux et des végétaux.

Dans le cas de la commune de Viviez, l'usine UMICORE, anciennement Vieille Montagne, s'est installée en 1855. La production de zinc a tout d'abord utilisé la technique du grillage avec des fours dont le principal combustible étant du charbon provenant de la mine de La Découverte (Decazeville). Pendant cette première phase, les rejets atmosphériques durent être importants, du fait même de la nature du procédé employé. Dans une deuxième phase, un procédé électrolytique a été employé pour la production du zinc.

Aujourd'hui, la production de zinc est arrêtée sur le site et seule se développe une activité de laminage.

A cette activité industrielle s'ajoute l'activité de la centrale thermique de Penchot de 1952 à 2003, située sur le Riou mort en aval du site d'UMICORE, qui a utilisé du charbon de la mine de La Découverte et a également été à l'origine de l'émission de poussières.

Il convient aujourd'hui de faire le bilan des conséquences environnementales de l'activité industrielle passée. L'entreprise UMICORE a fait réaliser une étude simplifiée puis une étude détaillée des risques (EDR) afin d'établir ce bilan. Le présent rapport vient en complément de cette EDR, en se focalisant sur la contamination des sols de jardins privés, dans une surface entourant l'usine d'environ 9 km², et des productions légumières de ces jardins. En effet, sur la commune de Viviez, il n'y a aucune production agricole destinée à la commercialisation. Les seules productions végétales sont le fait de jardiniers pour leur autoconsommation.

1.2.2/ Matériels et méthodes

Localisation

Le site se trouve sur la commune de Viviez (12). Les prélèvements de sols ont été réalisés sur 8 jardins privés et un jardin public de la commune. Pour le jardin 4, le propriétaire possède deux parcelles distinctes. Nous avons donc choisi de prélever des échantillons dans ces deux parcelles. Les parcelles sont identifiées 4 et 4bis.



Figure 1 : Localisation des points de prélèvement.

Prélèvement des échantillons de sols

Afin de pouvoir estimer le niveau de contamination des particules susceptibles d'être mises en suspension par le vent et inhalées par la population, nous avons prélevé au minimum un échantillon de sol de surface par jardin sur une zone non cultivée (chemin, surface de jeu, etc.) sauf sur le jardin 6 dont la totalité de la surface était cultivée.

Le prélèvement a été réalisé sur une profondeur de 3 cm et sur une surface d'environ 500 cm², à l'aide d'une pelle en plastique.

Pour les échantillons de sol de jardin potager, le prélèvement a été réalisé avec une tarière en aluminium sur l'horizon labouré et homogène (0-15 cm). Il s'agit d'un prélèvement composite de cinq points localisés dans un carré de 1 m² choisi aléatoirement sur la parcelle (méthode des grappes). La localisation exacte de chaque point de prélèvement a été effectuée par une mesure GPS.

Préparation des échantillons de sols

L'analyse des éléments traces nécessite d'éviter une sur-contamination, de la phase de prélèvement jusqu'à la phase d'analyse. C'est pourquoi les protocoles employés visent à utiliser du matériel ne contenant pas les éléments analysés et qui est dans la mesure du possible, lavé à l'acide pour éliminer d'éventuels éléments fixés. Ces protocoles sont adaptés aux échantillons traités (sols, eaux ou végétaux).

Les sols ont été tamisés à l'état humide dans un premier temps sur un tamis à 4 mm, séchés à 40°C dans une étuve et dans un deuxième temps retamisés à 2 mm. Avant quartage, les échantillons de sol ont été réhomogénéisés des sols sur une roue de « Boischot ». Une aliquote a ensuite été prélevée par la méthode des « quarts » et broyée au broyeur planétaire dans des bols en agate pendant 10 mn à 280 tour/mn.

Culture et prélèvement des échantillons de végétaux

Il est connu que le niveau de contamination diffère suivant les espèces végétales et suivant les organes végétaux entre les feuilles, racine, tige et fruits. Nous avons donc choisi de suivre différentes catégories de légumes : légumes feuilles (laitue), légume racine (radis), légume fruit (tomate ou haricot vert). D'autre part, le niveau d'accumulation des métaux et métalloïdes dépend également de la variété. C'est pourquoi nous avons proposé à tous les jardiniers de planter ou semer un lot de quatre légumes : haricots verts nain variété Ferrari (1 paquet de graine laissé par jardin), radis variété Flamboyant (1 paquet de graine laissé par jardin), laitue variété Appia (6 plants laissés par jardin), tomates variété Marmande (3 plants laissés par jardin).

Tous les jardiniers n'ont pas acceptés tous les végétaux c'est pourquoi nous n'aurons pas un échantillonnage exhaustif. De plus, nous avons prélevé d'autres végétaux cultivés

habituellement par les jardiniers (courgettes, poireaux, carottes, brocolis, épinard, céleri branche, persil, oseille, basilic, haricots vert variété « Coktel », blettes, tomate variété « Saint-Pierre »).

Trois récoltes ont été effectuées afin de prélever un échantillonnage représentatif des végétaux cultivés sur la zone : les 27/28 juin 2005, le 01 août 2005 et les 22/23 septembre 2005.

Préparation des échantillons de végétaux

Les légumes ont été prélevés grâce à des ciseaux en céramique. Ils ont été prélavés sur place avec de l'eau distillée, conservés en glacière puis en chambre froide avant le lavage final. La procédure de lavage et de conditionnement avant lyophilisation a été effectuée en laboratoire (2 lavages avec de l'eau permutée et un lavage avec de l'eau distillée). Seules les parties habituellement consommées ont été préparées. Les légumes racines ont été grattés. Les haricots verts ont été équeutés. Pour les poireaux, la partie extrême, la plus verte, a été éliminée. Les échantillons ont été coupés avec un couteau en céramique et congelés à -80°C.

Afin d'améliorer le broyage et la conservation, les échantillons ont été lyophilisés (-55°C) puis stockés dans un dessiccateur. Une fois lyophilisés, les échantillons ont été broyés au broyeur planétaire avec bols en oxyde de zirconium pendant 20 à 35 mn à 280 tour/mn.

Minéralisation des échantillons

Les sols

Après quartage, une aliquote d'une centaine de grammes a été séchée à 105°C pendant 48 heures afin de déterminer le taux d'humidité de l'échantillon stocké.

Sur sol sec, nous avons réalisé les mesures de pH eau, à l'eau distillée (25 mg de terre fine séchée pour 50 ml d'eau).

Les échantillons de sols ont été attaqués à l'eau régale avec une prise d'essai de 500 mg de sol (prélevé après ré-homogénéisation de l'échantillon à la roue de Boisshot) pour 5 ml d'eau régale. Les acides utilisés sont des acides de haute pureté : HNO₃ concentré 65% de marque Baker et HCl de concentration 36.5-38 % de même marque. Les sols ont été minéralisés par micro-onde haute pression et haute température avec régulation. (Minéralisateur MarsX, CEM) en bombes de Téflon[®] hermétiquement fermées. Le lavage des réacteurs en Téflon[®] est traité suivant un mode opératoire référencé. Après refroidissement, les minéralisats sont filtrés sur filtre sans cendres de type 540 de diamètre 110 mm de marque Whatman et récupérés dans des fioles jaugées de 100 ml.

Nous avons inclus dans nos séries un échantillon de référence BCR 143 R (Trace elements in a sewage sludge amended soil) ainsi que des blancs d'attaque.

Les végétaux

Le taux d'humidité a été réalisé sur une aliquote de 1 gramme à 103°C pendant 48 heures. Les échantillons de végétaux ont été attaqués à l'acide nitrique avec une prise d'essai de 300mg ou de 500 mg (pesés précisément et prélevés après réhomogénéisation de l'échantillon à la roue de « Boisshot ») en fonction de la quantité d'échantillon restante pour 5 ml d'acide et minéralisés par micro-onde haute pression et haute température avec régulation. (Minéralisateur MarsX, CEM) en bombes de Téflon[®] hermétiquement fermées. L'acide utilisé est un acide de haute pureté : HNO₃ concentré 65% de marque Baker. La filtration est réalisée dans les mêmes conditions que pour les sols.

Nous avons choisi comme échantillon de référence l'échantillon de feuilles de pêches NIST 1547-1 et inclus dans les séries des blancs d'attaque.

Prélèvement et préparation des eaux d'arrosage

Afin de mesurer la contamination des plantes provenant de l'eau d'arrosage, celle-ci a été échantillonnée pour chaque jardin, excepté dans les jardins 6 et 7, pour lesquels l'eau de la ville est utilisée. Les échantillons d'eau ont été prélevés dans des flacons en polypropylène préalablement rincés trois fois avec l'échantillon lui-même.

Chaque échantillon a été filtré par dépression avec une pompe à main, à un seuil de coupure de 0,22 µm dans une unité de filtration de la marque Nalgène[®] en polycarbonate. Les filtres en acétate de cellulose régénérée étaient de la marque Amicon Millipore[®]. 100ml d'échantillons ont été filtrés sans être conservés afin de rincer le filtre, puis 200ml du filtrat ont été acidifiés avec 3 gouttes d'acide nitrique Bi-distillé et conservés dans des flacons en polypropylène de la marque Nalgène[®].

Chaque flacon utilisé ainsi que l'unité de filtration et les pinces servant aux manipulations des filtres ont été préalablement lavés à l'acide chlorhydrique 1N puis rincés à l'eau MilliQ. L'unité de filtration a été rincée à l'eau MilliQ entre chaque échantillon.

Le pH de chaque échantillon a été mesuré sur la fraction non filtrée.

Analyse des échantillons

Les minéralisats ont été analysés par ICP-MS au LMTG (Toulouse). Les teneurs en éléments traces ont été mesurées par ICP-MS quadripolaire (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) sur un Elan 6000 Perkin Elmer, par calibration externe avec un standard multi élémentaire fabriqué au LMTG, et par calibration interne avec de l'indium et du rhénium.

Les échantillons d'eau ont été préparés par pesées en ajoutant 0,15 g de la solution de standard interne d'Indium-Rhénium et 0,25 g d'acide nitrique Bi-distillé à 10g d'échantillon

d'eau. Un standard international d'eau naturelle, le SLRS-4, a été analysé dans la même série afin de pouvoir certifier les résultats.

Pour les échantillons de sols minéralisés à l'eau régale et afin d'éliminer les chlorures interférant sur la mesure à l'ICP-MS, 1 ml a été évaporé dans des Savillex en Téflon® sur plaque chauffante à 90°C et dans des caissons en surpression pour garantir une propreté maximale. Les échantillons de sol ont été récupérés dans 0,37ml d'acide nitrique Bi-distillé.

Tous les échantillons de sols et de plantes ont été dilués 15 fois avec de l'eau MilliQ et ont ensuite été préparés par pesées suivant le même protocole que les échantillons d'eau.

L'analyse à l'ICP-MS a ensuite été effectuée en intercalant dans chaque série (eaux, plantes et sols) les standards internationaux correspondant (SLRS-4, NIST 1547-1 et BCR 143 R) afin de pouvoir certifier les résultats.

1.2.3/ Résultats

Les sols

Lors du prélèvement, des particules grossières de scories et de charbon ont été retrouvées dans les sols des jardins 2 (cendres dans le sol de surface), jardin 3 et jardin 4. Dans les autres jardins, ces particules n'étaient pas visibles à l'oeil nu ou étaient moins fréquentes. Les sols choisis sont des parcelles cultivées depuis plusieurs années sauf les jardins 4 et 5 qui ont été mis en culture cette année. Le jardin 4 a été laissé en friche pendant au moins 10 ans. Le propriétaire actuel a chaulé et amendé la parcelle avec du fumier avant la mise en culture. Le jardin 5 est une ancienne parcelle de vigne qui a été utilisée sans aucune fumure ou amendement préalable.

Les pH des sols varient suivant les pratiques des jardiniers, de 6.2 à 7.6.

Les sols des huit jardins et du jardin public (jardin 9) ont été analysés pour leurs teneurs en métaux et métalloïde. Quelque soit l'élément, les concentrations mesurées dans la couche très superficielle (0-3 cm) (Tableau 1) sont souvent supérieures aux concentrations mesurées dans la couche 0-15 cm (Tableau 2). Par contre, les figures 1 et 2 nous indiquent bien que les deux populations, correspondant aux deux profondeurs, suivent les mêmes distributions et donc ont été contaminées par les mêmes sources. Une exception est faite pour le sol du jardin public, pour lequel une autre source de contamination est probable.

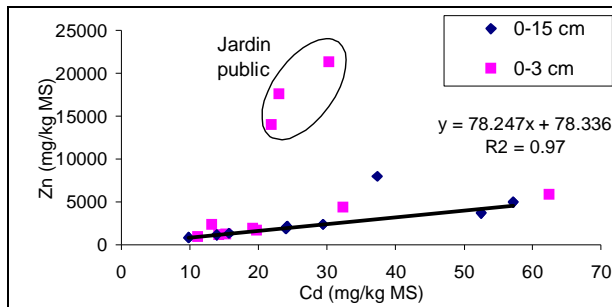


Figure 2 : Relations entre les concentrations en cadmium et les concentrations en zinc dans les sols

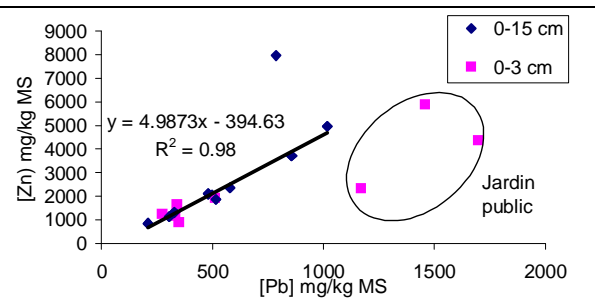


Figure 3 : Relation entre les concentrations en plomb et les concentrations en zinc dans les sols

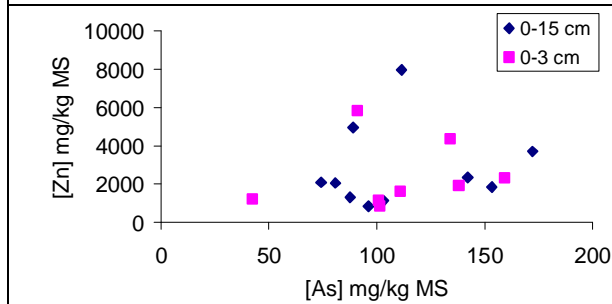


Figure 4 : Relation entre les concentrations en arsenic et les concentrations en zinc dans les sols, jardin public excepté.

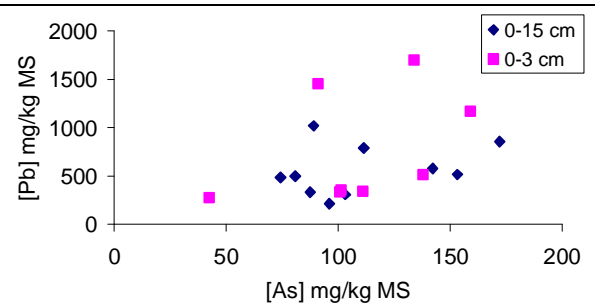


Figure 5 : Relation entre les concentrations en arsenic et les concentrations en plomb dans les sols, jardin public excepté.

Les figures 1 et 2 représentent les relations entre les éléments contaminants, potentiellement issus de l'usine. On remarque une relation linéaire forte entre le Cd, le Zn et le Pb, indiquant que ces trois éléments ont la même source et ont contaminé de manière homogène les différents jardins, jardin public excepté.

Cependant, les relations de ces trois éléments avec l'arsenic (figure 3 et 4) sont bien moins nettes, laissant penser à une source différente de contamination pour cet élément.

Tableau 1 : Localisation et composition en éléments contaminants des surfaces de sols dans les jardins. Sols nus, non cultivés 0-3 cm.

Analyses du sol de surface (0-3 cm)					
N° du jardin	Coordonnées GPS	As mg/kg MS	Cd mg/kg MS	Pb mg/kg MS	Zn mg/kg MS
1	44°32'45"/2°13'36"	111.0	19.8	340.6	1637.9
2	44°32'35"/2°13'33"	101.4	11.2	351.4	877.9
3	44°32'50" /2°14'13"	100.8	14.3	333.8	1153.4
4	44°32'46"/2°13'07"	133.9	32.3	1696.6	4357.5
4 Bis		42.5	15.2	275.3	1232.5

5	44°33'14,7"/2°12'46"	138.1	19.1	511.8	1928.3
7	44°33'39,2"/2°13'37"	91.2	62.4	1457.0	5853.0
8	44°33'36,1"/2°12'36"	159.1	13.2	1170.5	2336.2
9-1	44°33'20"/2°12'52"	524.9	23.0	14429.5	17570.8
9-2	44°33'19"/2°12'53"	422.3	30.3	11887.0	21331.7
9-3	44°33'19"/2°12'52"	433.4	21.9	12263.9	14015.9

**Tableau 2 : Localisation et composition en éléments contaminants des sols de jardin.
Zone cultivée – Couche labourée homogène, 0-15 cm**

Analyse de la couche labourée (0-15 cm)						
N° du jardin	Coordonnées GPS	As	Cd	Pb	Zn	pH
		mg/kg MS	mg/kg MS	mg/kg MS	mg/kg MS	
1	44°32'45,3/2°13'35,6"	87.6	15.7	328.7	1308.6	7.5
2	44°32'35,2"/2°13'32,8"	96.1	9.8	211.2	849.1	7.4
3	44°32'49,8 /2°14'13"	103.2	13.9	306.9	1137.5	7.0
4 Bas du jardin	44°32'46,1"/2°13'07,3"	80.9	24.1	498.1	2062.2	7.1
4 Haut du jardin		111.5	37.3	786.1	7957.4	7.6
4 Bis		74.3	24.1	482.6	2095.9	7.4
5	44°33'14,7"/2°12'45,8"	153.3	24.0	514.5	1861.2	6.2
6	44°33'42,4"/2°13'58,8"	89.0	57.2	1017.4	4959.6	6.6
7	44°33'39,2"/2°13'37,1"	172.2	52.5	857.0	3706.6	7.1
8	44°33'36,1"/2°12'36,2"	142.2	29.5	579.1	2357.2	7.2

Pour les sols cultivés ou les horizons de surface des sols, nous disposons de valeurs de références sur les sols français (Baize, 1997). Le site WEB « Information sur les éléments traces dans les sols en France (<http://etm.orleans.inra.fr/>) », géré par D.Baize de l'INRA d'Orléans synthétise différentes études sur les teneurs en éléments traces dans les sols. L'étude ASPITET a analysé 1110 horizons labourés situés dans la moitié nord de la France, en n'excluant pas les sols contaminés (Baize, 1997). Bien qu'une enquête nationale (RMQS) soit en cours, aucune donnée publique n'est actuellement disponible pour le département de l'Aveyron. Par contre, un recensement des niveaux de contamination des sols a été réalisé

dans une grande région industrielle et minière, le Nord-Pas de Calais (Sterckeman et al., 2002). Les résultats concernant les sols cultivés sont rassemblés dans le tableau 3. Enfin, nous avons également indiqué les valeurs de référence proposées par D. Baize, qui distinguent les sols non contaminés, des sols développés sur des roches à forte concentration en éléments traces (anomalies naturelles modérées et fortes). Il faut noter que ces différentes valeurs ont été obtenue avec un protocole de minéralisation totale (HF-HClO₄-HNO₃) et vont systématiquement donner des valeurs supérieures à la minéralisation avec de l'eau régale. Dans notre étude, la minéralisation par de l'eau régale a été choisie en référence à la première étude effectuée sur le site pour l'EDR, qui avait employé ce type d'attaque.

Tableau 3 : Valeurs de référence sur des sols français

		As	Cd	Pb	Zn
		mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
		MS	MS	MS	MS
Etude ASPITET (1110 horizons labourés de surface) (Baize, 1997)	Valeur médiane	non dosé	0.25	29.3	64
	Valeur maximale	non dosé	8.1	1560	2276
Le Référentiel Pédo-Géochimique en région Nord-Pas de Calais (Sterckeman et al., 2002)	Valeur médiane	8	0.4	29	69
	Valeur maximale	110	1.4	196	310
Valeurs couramment observées dans les sols "ordinaires" de toutes granulométries (Baize, 2004)		1-25	0.05-0.45	9-50	10-100
Valeurs observées dans le cas d'anomalies naturelles modérées (Baize, 2004)		30-60	0.7-2	60-90	100-250
Valeurs observées dans le cas d'anomalies naturelles fortes (Baize, 2004)		60-284	2-46	100-10180	250-11400

La comparaison des valeurs obtenues dans cette étude (Tableau 2) confirme une forte contamination des sols en As, Cd, Pb et Zn. En effet, la totalité des sols pour le Cd, Pb, Zn et 40 % des sols pour l'As présentent des concentrations supérieures aux maxima relevés dans l'étude des sols du Nord Pas-de-Calais, région à forte pollution diffuse. Par rapport à l'étude ASPITET, qui ne prenait pas en compte l'As, la totalité des sols pour le Cd et la moitié des sols pour le Zn ont des concentrations supérieures aux maxima de la population de sols analysée. Seul le Pb est dans la gamme donnée par cette étude.

Les sols de jardins les plus contaminés se trouvent être pour le zinc, le plomb et le cadmium les jardins 6 et 7 situés à l'est de l'usine et une partie d'une des parcelles du jardin 4 qui a été contaminée suite à des dépôts et brûlis de déchets.

L'arsenic se distingue encore dans cette analyse. En effet, les sols les plus contaminés s'avèrent être les sols 5, 7 et 8. Seul le sol 7 est très fortement contaminé pour le 4 éléments.

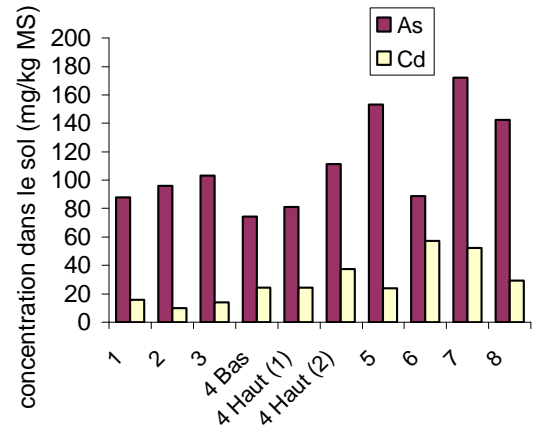
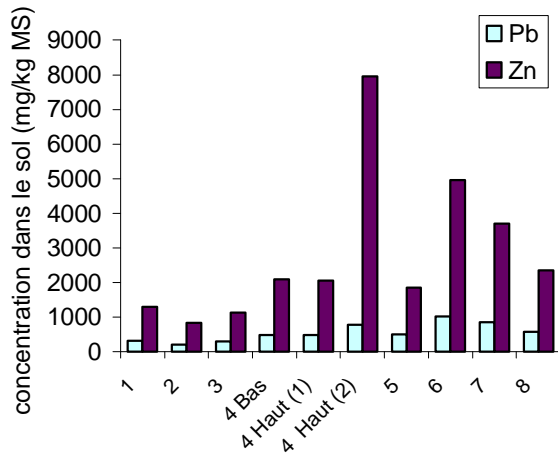


Figure 6 : Concentrations en zinc et plomb dans les différents jardins.

Figure 7 : Concentrations en arsenic et cadmium dans les différents jardins.

Les eaux d'arrosage

Tous les jardiniers arrosent leur jardin avec de l'eau collectée dans les ruisseaux (Enne, Bannel) ou les sources limitrophes, dans des puits ou des réservoirs d'eau pluviale, excepté dans les jardins 6 et 7, pour lesquels l'eau de la ville est utilisée.

Nous avons donc prélevé de l'eau d'arrosage pour connaître son niveau de contamination.

Tableau 4: Composition chimique des eaux utilisées pour l'arrosage des jardins

N° du jardin	Type d'eau	Coordonnées GPS	As	Cd	Pb	Zn
			µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
1	Puit - arrosage	44°32'45,3"/2°13'35,6"	4.244	0.160	0.236	21.359
2	Enne	44°32'35,2"/2°13'32,8"	5.551	<d.l.	0.292	2.120
3	Bannel	44°32'49,8 /2°14'13"	1.754	0.105	0.140	8.783
4	Eau pluviale - arrosage	44°32'46,1"/2°13'07,3"	0.156	0.535	0.271	238.404
4 Bis	Enne		4.357	3.605	0.361	175.831
5	Puit - arrosage	44°33'14,7"/2°12'45,8"	5.709	2.470	0.399	112.746
8	Source Arrosage	44°33'36,1"/2°12'36,2"	0.767	4.281	0.346	444.347
Limites de qualité des eaux brutes destinées à la production d'eau pour la consommation humaine		Décrets du 10/04/1990 et 7/03/1991	100	5	50	5000

Nous avons comparé ces valeurs dans le Tableau 4, par rapport aux limites de qualité des eaux brutes pour la production d'eau destinée à la consommation humaine (Décrets n°90-330 du 10 avril 1990 et n°91-257 du 7 mars 1991). Les concentrations mesurées dans les eaux utilisées par les jardiniers pour l'arrosage de leurs jardins sont bien en deçà de ces valeurs, quelque soit l'élément considéré.

Les végétaux

L'étude effectuée vérifie l'ordre d'accumulation classique :

légumes feuilles > légumes racines >= légumes tiges >> légumes fruits.

Dans le détail, pour cette étude on constate les niveaux d'accumulation suivants, toutes variétés confondues et tous jardins confondus, synthétisés dans les tableaux 5, 6, 7 et 8 :

Arsenic : salade > radis > poireau > haricots verts > carotte > tomate > courgette

Cadmium : salade > poireau > radis > carotte > haricots verts > tomate > courgette

Plomb : radis > salade >> haricots verts > poireau > carotte-courgette > tomate

Zinc : radis > salade > poireau > haricots verts > courgette > carotte > tomate.

Afin d'évaluer le niveau de contamination des végétaux récoltés, nous avons comparé les valeurs mesurées avec des valeurs de référence. Il existe en effet une réglementation européenne concernant les concentrations en Cd et Pb dans l'alimentation humaine (EC 466/2001). Cette réglementation est exprimée en « matière fraîche » (MF). Ces valeurs de référence sont indiquées par la suite pour chaque légume à la fin de chaque tableau, exprimé en matière fraîche (Tableau 13, tableau 15, tableau 17, tableau 19, tableau 21, tableau 23, tableau 25 et tableau 27).

Tableau 5 : Synthèse des résultats des analyses de végétaux pour l'arsenic

	Salade	Tomate	Radis	Haricots verts	Carotte	Courgette	Poireaux
	mg/kg MF	mg/kg MF	mg/kg MF	mg/kg MF	mg/kg MF	mg/kg MF	mg/kg MF
Nombre	9	8	5	10	6	4	5
Minimum	0.04	0.002	0.03	<l.d.	<l.d.	0.003	0.02
Maximum	0.31	0.047	0.31	0.268	0.018	0.014	0.11
Moyenne	0.12	0.008	0.09	0.03	0.012	0.006	0.06
Ecart-type	0.07	0.015	0.10	0.08	0.004	0.005	0.03
Médiane	0.10	0.003	0.08	0.008	0.011	0.004	0.06

Tableau 6 : Synthèse des résultats des analyses de végétaux pour le cadmium

	Salade	Tomate	Radis	Haricots verts	Carotte	Courgette	Poireaux
	mg/kg MF	mg/kg MF	mg/kg MF	mg/kg MF	mg/kg MF	mg/kg MF	mg/kg MF
Nombre	9	8	5	10	6	4	5
Minimum	0.12	0.028	0.07	0.007	0.01	0.005	0.11
Maximum	1.65	0.102	0.24	0.27	0.43	0.065	1.14
Moyenne	0.70	0.057	0.33	0.07	0.20	0.018	0.43
Ecart-type	0.48	0.023	0.33	0.10	0.14	0.022	0.42
Médiane	0.67	0.055	0.20	0.02	0.16	0.008	0.22

Tableau 7 : Synthèse des résultats des analyses de végétaux pour le plomb

	Salade	Tomate	Radis	Haricots verts	Carotte	Courgette	Poireaux
	mg/kg MF	mg/kg MF	mg/kg MF	mg/kg MF	mg/kg MF	mg/kg MF	mg/kg MF
Nombre	9	8	5	10	6	4	5
Minimum	0.05	<l.d	0.07	<l.d.	0.004	<l.d.	0.03
Maximum	0.40	0.022	0.43	0.283	0.06	0.014	0.09
Moyenne	0.16	0.011	0.18	0.07	0.02	0.020	0.06
Ecart-type	0.07	0.015	0.14	0.09	0.03	0.029	0.03
Médiane	0.11		0.13	0.03	0.02	0.008	0.05

Tableau 8 : Synthèse des résultats des analyses de végétaux pour le zinc

	Salade	Tomate	Radis	Haricots verts	Carotte	Courgette	Poireaux
	mg/kg MF	mg/kg MF	mg/kg MF	mg/kg MF	mg/kg MF	mg/kg MF	mg/kg MF
Nombre	9	8	5	10	6	4	5
Minimum	2.28	0.6	4.6	1.2	0.09	1.8	3.3
Maximum	46.0	3.8	65.9	16.8	5.8	9.9	18.4
Moyenne	9.3	1.70	21.3	4.1	2.8	3.4	9.1
Ecart-type	8.9	1.12	22.5	4.5	1.7	2.9	5.6
Médiane	4.43	1.2	14.7	2.9	2.4	2.8	7.6

Cependant, il n'existe pas de réglementation par rapport à l'alimentation humaine pour l'As et le Zn. C'est pourquoi nous avons cherché dans ce cas à collecter des données d'études scientifiques ou techniques. Ces études sont rassemblées dans deux tableaux, les tableaux 9 et

10 indiquant les valeurs pour des sols peu ou pas contaminés, ou pour des enquêtes régionales ou nationales.

Le tableau 11 donne des valeurs pour des essais plein champ sur des sols contaminés de la région de Noyelle-Godault/Auby (Ligneris et al., 1997), de différents sites en Angleterre (Warren et al., 2003), de sols danois du Jutland contaminés par une industrie de traitement du bois (Larsen et al., 1992) ou de sols grecs de la région industrielle de Thessalonique.

Tableau 9 : quelques exemples de concentrations exprimées en matière sèche (minimum – maximum ou moyenne) dans les organes consommés correspondants à des essais plein champ (1) Coullery, 1997 (2) Pieri et al., 1996; 1997, (3) Mench et al., 2000 (sols témoins de l'étude), (4) Öborn et al., 1995 (5) Wolnik et al. 1985 (6) Gray et al., 1999, (7) Wiersma et al., 1986, (8) Denoroy (communication personnelle), (9) Brake et al. (2004) (sols témoins de l'étude), (10) Jinadasa et al., 1997. (*une valeur extrême à 1.74 mg Cd/kg MS et 39 mg Zn/kg MS a été mesurée sur sols salés).

Végétal	Origine de l'étude	As	Cd	Cu	Pb	Zn
		mg/kg MS	mg/kg MS	mg/kg MS	mg/kg MS	mg/kg MS
Basilic	USA (9)	<0.10-2.19	<0.10-0.27		0.06-0.23	
Brocoli	Australie (10)		0.24-0.34			44-114
Blette	Suisse (1)		0.06-6.3	4.1-42.3	0.04-0.31	9-956
Carotte	France (8)			1.6-6.4		14-27
	Suisse (1)		0.08-1.35	4.0-6.8	0.08-0.18	9-59
	Canada (2)		0.21-0.50	4.6-5.8	0.07-0.16	26-29
	Suède (4)		0.06-0.87			6.2-53.1
	USA (5)		0.17-1.14	0.8-12.9	0.01-1.1	4-59
	Nouvelle Zélande (6)		0.12-1.91			
Céleri-branché	France (3)	<0.01-1.16	0.17-0.50	4.5-13.0	0.20-0.53	24-77
Courgette	USA (9)	0.81-2.35	<0.10-0.21		0.05-0.24	
Epinard	France (8)			8.7		64
Haricots verts	Suisse (1)		0.007-0.07	6.7-12.7	0.01-0.11	23-44
	France	<0.01-0.99	<0.02-0.20	1.33-10.3	0.17-0.98	29-60
Laitue	Suisse (1)		0.28-2.43	5.7-18.8	0.10-1.57	13-148
	France (3)	<0.01 - 1.82	0.52-1.70	0.53-17.9	0.23-0.77	43-150

	Canada (2)		0.28-0.39	6.7-6.9	0.09-0.21	72-76
	Australie (10)		0.14-0.68			12-74
	USA (5)		0.02-3.2	1.6-18.3	0.02-1.88	12-123
	Nouvelle Zélande (6)		0.27-4.49			
Poireau	Suisse (1)		0.51-0.73	5.3-8.1	0.11-0.22	21-28
	France (3)	<0.01 – 1.18	0.10-0.48	2.3-26.8	0.06-0.58	12-25
Radis	Australie (10)		6.30			196
Tomate	Australie (10)		0.14-3.15			8-44
	USA (9)	<0.10-1.19	<0.10-0.24		0.08-0.35	

Tableau 10 : quelques exemples de concentrations exprimées en matière fraîche (minimum – maximum ou moyenne) dans les organes consommés correspondants à des essais plein champ d’après (1) Wiersma et al., 1986, (2) Denoroy (communication personnelle).

Végétal	Origine de l'étude	As	Cd	Cu	Pb	Zn
		µg/kg MF	mg/kg MF	mg/kg MF	mg/kg MF	mg/kg MF
Carotte	Pays Bas(1)	5-89	0.005-0.16		0.011-0.21	
Epinard	Pays Bas (1)	5-20	0.01-0.15		0.01-0.29	
Haricot vert	France (2)			0.76		34
Laitue	Pays Bas (1)	2-139	0.01-0.19		0.03-2.25	
Tomate	Pays Bas (1)	0.2-2	0.002-0.08		0.002-0.08	

Tableau 11 : Concentrations (minimum-maximum) mesurées dans des légumes cultivés sur des sols contaminés dans des zones limitrophes d'industries métallurgiques (a) Ligneris et al., (1997) (b) Chartier (1998), (c) Warren et al. (2003), (d) Larsen et al. (1992), (e) Voutsas et al. (1996).

Végétal	Origine de l'étude	As	Cd	Cu	Pb	Zn
		mg/kg MS	mg/kg MS	mg/kg MS	mg/kg MS	mg/kg MS
Carotte	(a)		0.76-5.4		0.55-5.29	29 - 146
	(b)		2.8-17.1	6.12-9.67	0.5-6.8	28-2997
	(d)	0.011-0.095				
	(e)	0.02-0.05	0.17-0.41	1.75-2.37	0.08-0.71	11.9-113
	(b)		0.09-1.0	5.8-10.2	0.15-0.30	41.7-154.6
Laitue	(a)		3.3-24.3		4.8-27.2	107 - 278
	(b)		2.4-19.5	3.2-9.44	0.43-0.97	57 - 931
	(c)	0.08-17.8				
	(d)	0.032-0.29				
	(e)	0.04-0.29	0.40-0.64	0.89-3.89	0.17-15.3	13.1-75.0
Poireaux	(a)		0.96-5.37		0.78-10.8	34-410
	(e)	0.01-0.16	0.29-0.49	1.65-2.19	0.31-16.5	8.90-40.5
Tomates	(a)		0.98-2.87		0.85-5.14	41.9-78.8
Epinard	(c)	<0.08-1.35				
Radis	(a)		0.33-0.61		0.37-32.9	12.8-437
	(c)	8.4				

Ces valeurs étant exprimées soit en matière fraîche (tableau 10), soit en matière sèche (tableau 9 et tableau 11), nous avons choisi de présenter nos résultats sous la forme de deux tableaux pour chaque végétal, un exprimé en matière fraîche et l'autre exprimé en matière sèche, le pourcentage d'eau dans les légumes étant très variable suivant les pratiques du jardinier et la date de récolte.

Nous avons également comparés nos résultats à ceux obtenus dans une étude précédente (Cassadou et Pouey, 2002) sur une zone limitrophe (Zones rivulaires du Lot) (Tableau 12). Dans cette étude, trois végétaux avaient été analysés pour leurs teneurs en cadmium : la carotte (un seul échantillon), la courgette (5 échantillons) et le poireau (9 échantillons). Les résultats de cette étude sont présentés dans le Tableau 12. La comparaison des résultats montre alors pour les courgettes et la carotte un niveau de contamination équivalent entre ces deux études. Par contre, les poireaux récoltés sur la communes de Viviez s'avèrent plus contaminés en cadmium que ceux récoltés sur les bords du Lot.

Dans le détail, nous allons examiner le niveau de contamination de chaque légume par rapport aux valeurs de référence.

Tableau 12 : Résultats de l'étude de l'ORMIP sur la contamination en cadmium des légumes cultivés sur les zones rivulaires du Lot.

mg/kg MF	Nombre d'échantillons	Minimum	Maximum	Moyenne	Médiane
Carotte	1	0.04			
Courgette	6	0.01	0.02	0.017	0.02
Poireau	11	0.01	0.09	0.035	0.03

Salades

On constate que 85% des laitues récoltées sur la totalité des jardins dépassent la valeur réglementaire en Cd alors que seule une laitue sur 26 échantillons dépasse cette valeur pour le Pb. En moyenne, seul un jardin produit des laitues de teneurs en Cd et Pb inférieures à la réglementation.

Tableau 13 : Concentrations moyennes en éléments traces dans les salades collectées dans les huit jardins, exprimées en matière fraîche (écart-types entre parenthèses).

Analyses des salades (en matière fraîche)					
N° du jardin	Espèce	As	Cd	Pb	Zn
		Mg/kg MF	mg/kg MF	mg/kg MF	mg/kg MF
1	Laitue (Appia)	0.07 (0.03)	0.61 (0.21)	0.09 (0.04)	3.4 (1.0)
2	Laitue (Appia)	0.06 (0.02)	0.14 (0.02)	0.09 (0.03)	3.3 (0.4)
3	Laitue (Appia)	0.25 (0.09)	1.38 (0.23)	0.16 (0.13)	9.3 (2.6)
4 Haut du Jardin	Laitue (Appia)	0.06 (0.01)	0.22 (0.06)	0.07 (0.03)	3.2 (0.3)
4 Bas du Jardin	Laitue (indéterminée)	0.1	0.76 (0.23)	0.23 (0.15)	6.9 (2.2)
5	Laitue (Appia)	0.22 (0.08)	1.11 (0.48)	0.20 (0.08)	30.6 (13.4)
6	Laitue (Appia)	0.16 (0.05)	1.34 (0.10)	0.26 (0.1)	15.2 (1.3)
7	Batavia (indéterminée)	0.07 (0.01)	0.44 (0.20)	0.24 (0.06)	8.6 (2.7)
8	Laitue (Appia)	0.07 (0.03)	0.26 (0.03)	0.12 (0.07)	3.5 (0.9)
Commission regulation (EC) No 466/2001			0.2	0.3	

Tableau 14: Concentrations moyennes en éléments traces dans les salades collectées dans les huit jardins, exprimées en matière sèche (écart-types entre parenthèses).

Analyses des salades (en matière sèche)					
N° du jardin	Espèce	As	Cd	Pb	Zn
		mg/kg MS	mg/kg MS	mg/kg MS	mg/kg MS
1	Laitue (Appia)	2.1 (0.4)	17.7 (2.0)	2.6 (0.5)	99 (3)
2	Laitue (Appia)	1.5 (0.4)	3.9 (0.9)	2.3 (0.7)	92 (17)
3	Laitue (Appia)	6.0 (1.4)	32.7 (1.6)	3.6 (2.6)	220 (36)
4 Haut du Jardin	Laitue (Appia)	1.9 (0.2)	6.5 (1.5)	2.2 (0.9)	98 (11)
4 Bas du Jardin	Laitue (indéterminée)	2.3	15.7 (1.5)	4.5 (1.9)	143 (17)
5	Laitue (Appia)	6.0 ((0.6)	29.7 (4.9)	5.4 (1.1)	820 (150)
6	Laitue (Appia)	4.6 (0.6)	41.0 (15.4)	7.4 (1.6)	467 (185)
7	Batavia (indéterminée)	1.9 (0.7)	10.5 (2.0)	7.5 (3.2)	245 (64)
8	Laitue (Appia)	1.9 (0.3)	7.1 (0.7)	3.0 (1.1)	93 (3)

En ce qui concerne l'arsenic, les valeurs maximales données par la littérature pour des sols non contaminés (appelées valeurs de référence par la suite et regroupées dans les tableaux 9 et 10) sont dépassées dans 30 % des échantillons exprimés en matière fraîche (tableau 10, Wiersam et al., 1986) et 70 % des échantillons exprimés en matière sèche (tableau 9, Mench, 2000). Pour le zinc, 50 % des échantillons dépassent le maximum des valeurs proposées dans la littérature pour des sols non contaminés (150 mg/kg MS).

Par rapport aux études faites sur les sols contaminés (Tableau 11), les échantillons collectés dans notre étude ont des concentrations en As et Pb comprises dans les gammes données par ces différentes publications. Par contre, les maxima mesurés dans cette étude pour le Cd et le Zn sont supérieurs à toutes les études faites sur des sites présentant une contamination de même type.

Si on cherche à expliquer les niveaux de contamination des laitues, on s'aperçoit qu'il n'y a pas de relation simple entre la teneur totale en élément dans le sol et la concentration en élément dans les salades (Figure 8, Figure 10, Figure 12, Figure 14). Par contre, une relation avec le pH du sol, de type exponentielle, est mise en évidence de manière plus ou moins stricte suivant les éléments (Figure 9, Figure 11, Figure 13, Figure 15). On retrouve sur ces sols un résultat connu pour les végétaux « feuilles », à savoir que l'augmentation du pH limite l'accumulation de métaux et métalloïdes dans ces parties du végétal. Ainsi, ce ne sont pas les sols les moins contaminés mais les sols les plus alcalins qui produisent les végétaux « feuilles » les moins contaminés. Pour maintenir des valeurs correspondant aux valeurs

réglementaires ou aux valeurs fréquentes, il est donc nécessaire de maintenir le sol à un pH supérieur à 7.2-7.5 suivant les éléments.

Si on compare les valeurs mesurées avec les valeurs calculées dans l'EDR, on constate que l'utilisation des facteurs de bioconcentrations (BCF) proposés par l'INERIS sur la base de la publication de Cobb et al. (2000), concernant des végétaux cultivés sur des déchets miniers, conduit à surestimer les concentrations pour le Cd, As, et Pb et à les sous-estimer pour le Zn. Par contre, en prenant le modèle HESP, on surestime les valeurs pour le Zn et on les sous-estime pour l'As, le Cd et le Pb. En utilisant ces deux approches, on borne donc les valeurs mesurées.

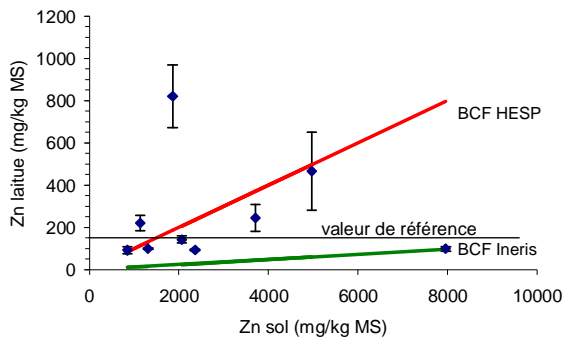


Figure 8 : Concentration en Zn en matière sèche dans les salades en fonction de la concentration en Zn du sol

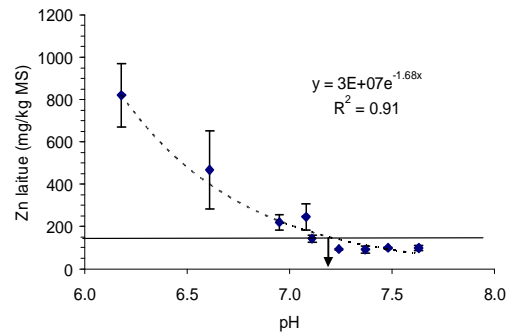


Figure 9 : Concentration en Zn en matière sèche dans les salades en fonction du pH du sol

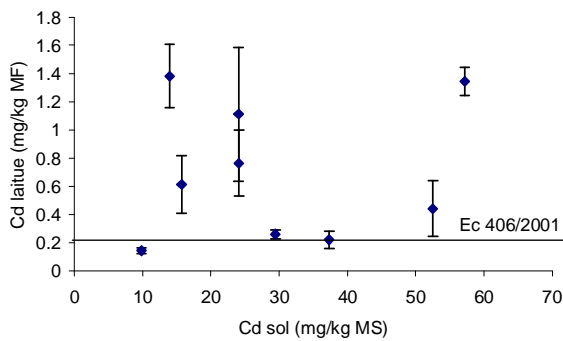


Figure 10 : Concentration en Cd en matière sèche dans les salades en fonction de la concentration en Cd du sol

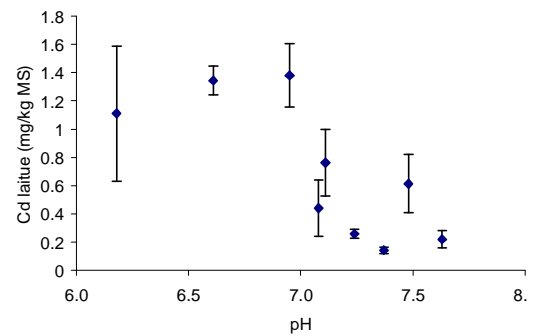


Figure 11 : Concentration en Cd dans les salades en fonction du pH du sol

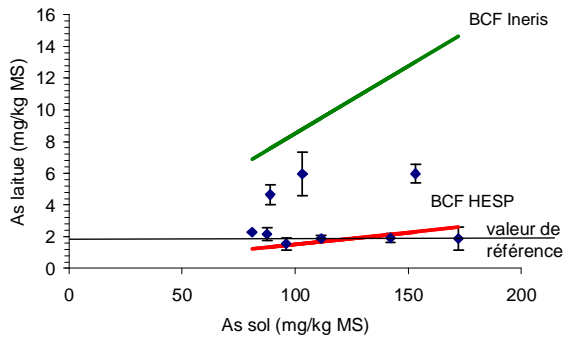


Figure 12 : Concentration en As en matière sèche dans les salades en fonction de la concentration en As du sol

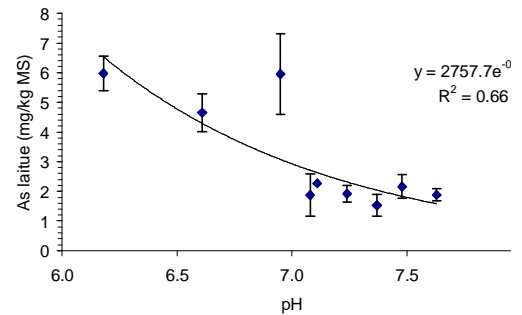


Figure 13 : Concentration en As en matière sèche dans les salades en fonction du pH du sol

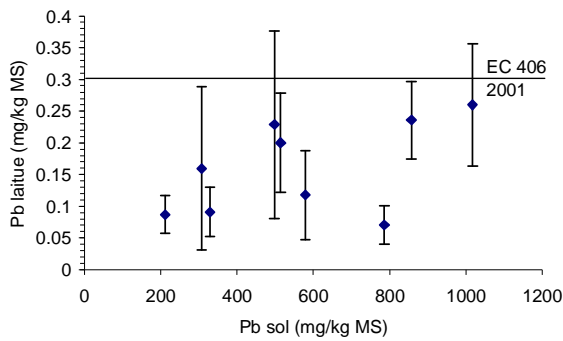


Figure 14 : Concentration en Pb en matière fraîche dans les salades en fonction de la concentration en Pb du sol

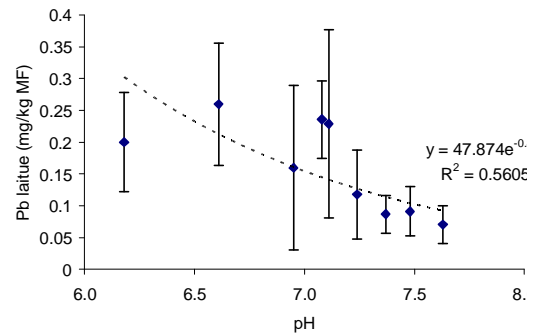


Figure 15 : Concentration en Pb en matière sèche dans les salades en fonction du pH du sol

Tomates

60% des échantillons collectés ont des concentrations en cadmium au dessus de la valeur réglementaire mais tous les échantillons ont des concentrations en dessous de cette valeur réglementaire pour le Pb. Pour l'As, si on se réfère à l'étude hollandaise de Wiersma et al. (1986) qui donne un maximum pour les valeurs fréquentes de 2 µg/kg MF, 60 % des échantillons, correspondant aux mêmes échantillons que pour le Cd, sont au delà de cette valeur. Par contre, tous les échantillons ont des concentrations en As inférieures aux valeurs trouvées sur les sols témoins de l'étude de Brake et al. (2004).

Pour le zinc, trois échantillons sur huit ont des valeurs supérieures à celles données par Jinadasa et al. (1997) pour des sols australiens non contaminés.

En comparant avec l'étude similaire effectuée dans le Nord de la France (Ligneris et al., 1997), nous constatons que les moyennes, minima et maxima mesurés dans notre étude sont inférieurs pour le cadmium et le plomb. Par contre, pour le zinc la valeur maximale trouvée sur la commune de Viviez est supérieure à celle mesurée dans cette étude.

Pour la tomate, il n'existe pas non plus de relation simple entre la concentration en As, Cd ou Zn dans le sol et la concentration dans le fruit. On ne peut donc pas, sur ce site, définir de facteur de bioconcentration pour ces différents éléments.

Par contre, pour les tomates également, nous constatons une relation entre la valeur de pH du sol et la concentration en As, Cd ou Zn des tomates, hormis le sol 4, présentant des symptômes de phytotoxicité. Les concentrations inférieures à la valeur réglementaire en cadmium sont obtenues pour un pH égal à 7.5.

Tableau 15 : Concentrations en éléments traces dans les tomates collectées dans les huit jardins, exprimées en matière fraîche.

Analyses des tomates					
N° du jardin	Variété	As	Cd	Pb	Zn
		µg/kg MF	µg/kg MF	µg/kg MF	mg/kg MF
1	Marmande	1.7	27.6	<l.d.	0.6

1	Saint Pierre	46.5	33.5	<l.d.	1.2
2	Marmande	3.7	68.2	<l.d.	1.7
3	Marmande	2.6	67.0	<l.d.	1.2
4 Haut du Jardin	Marmande	1.7	101.9	<l.d.	3.8
5	Marmande	1.8	59.8	<l.d.	3.1
6	Marmande	5.9	50.7	0.8	1.0
8	Marmande	3.6	46.8	22.2	1.1
Commission regulation (EC) No 466/2001			50	100	

Tableau 16 Concentrations en éléments traces dans les tomates collectées dans les huit jardins, exprimées en matière sèche.

		Analyses des tomates			
N° du jardin	Variété	As	Cd	Pb	Zn
		mg/kg MS	mg/kg MS	mg/kg MS	mg/kg MS
1	Marmande	0.04	0.72	<l.d.	15.8
1	Saint Pierre	0.78	0.56	<l.d.	20.0
2	Marmande	0.07	1.23	<l.d.	31.3
3	Marmande	0.11	2.70	<l.d.	48.4
4 Haut du Jardin	Marmande	0.04	2.66	<l.d.	97.9
5	Marmande	0.06	2.0	<l.d.	103.6
6	Marmande	0.26	2.19	0.04	43.3
8	Marmande	0.09	1.22	0.58	27.4

Radis

Quatre échantillons de radis sur cinq dépassent les valeurs réglementaires pour le Cd et trois pour le Pb. Pour le zinc, la seule valeur de référence donnée dans l'enquête australienne (Jinadasa et al., 1997) est dépassée dans quatre jardins sur cinq.

Pour l'arsenic, une seule valeur de référence de 0.005 mg/kg MF est donnée par Vangronsveld et al. (1994). Si on se base sur cette valeur correspondant à un sol non contaminé, la totalité des échantillons ont des concentrations en As supérieures et donc peuvent être considérés comme contaminés. Par contre, seul un échantillon (jardin 3) a une concentration en As supérieure au maximum trouvé par ces mêmes auteurs sur des sols de jardins belges contaminés.

Pour les autres éléments, on constate les concentrations en Cd, Pb et Zn sont dans les mêmes gammes que celles mesurées dans les radis des jardins du périmètre Auby/Noyelles-Godault (Ligneris et al., 1997).

Pour les radis, les valeurs calculées en utilisant les facteurs de bioconcentration de l'INERIS ou du modèle HESP surestiment fortement à très fortement les concentrations en As, Cd et Pb dans les radis. Par contre, ces valeurs encadrent les valeurs mesurées pour le zinc.

Tableau 17: Concentrations en éléments traces dans les radis collectées dans les huit jardins, exprimées en matière fraîche.

Analyses des radis					
N° du jardin	Variété	As	Cd	Pb	Zn
		mg/kg MF	mg/kg MF	mg/kg MF	mg/kg MF
1	Flamboyant	0.08	0.20	0.10	14.7
3	Flamboyant	0.31	0.94	0.43	65.9
4 Bas du Jardin	Flamboyant	0.08	0.55	0.15	27.2
6	Flamboyant	0.09	0.41	0.12	29.2
8	Flamboyant	0.03	0.07	0.07	4.6
Commission regulation (EC) No 466/2001			0.1	0.1	

Tableau 18 Concentrations en éléments traces dans les radis collectées dans les huit jardins, exprimées en matière sèche.

Analyses des radis					
N° du jardin	Variété	As	Cd	Pb	Zn
		mg/kg MS	mg/kg MS	mg/kg MS	mg/kg MS
1	Flamboyant	1.35	3.6	1.8	257
3	Flamboyant	1.33	4.0	1.8	281
4 Bas du Jardin	Flamboyant	1.48	10.4	2.8	513
6	Flamboyant	1.34	6.3	1.9	446
8	Flamboyant	1.12	2.2	2.5	155

Haricots verts

Nous avons rassemblé tous les échantillons de haricots récoltés, de variétés différentes, à gousses ou à graines. Pour ces légumes « fruits », les niveaux de contamination sont faibles. Ils ne dépassent les valeurs réglementaires pour le Cd et le Pb ou les valeurs fréquentes pour l'As que dans le cas particulier d'une partie d'une parcelle présentant des symptômes de

phytotoxicité (jardin 4, bas du jardin). Par contre, pour le Zn, la moitié des échantillons présente des concentrations supérieures aux valeurs fréquentes collectées dans la littérature.

Ces valeurs sont très inférieures à celles mesurées sur les sols de la zone de Mortagne du Nord (Chartier, 1998), aussi bien pour le Cd que pour le Pb et le Zn et à celles mesurées par Vangronsveld et al. (1994) pour l'As, sauf pour la parcelle présentant des symptômes de phytotoxicité.

Dans le cas de ce légume, il n'y a pas non plus de relation simple entre la concentration dans le sol et la concentration dans les plantes. Il n'est pas donc possible de définir un facteur de bioconcentration.

Tableau 19: Concentrations en éléments traces dans les gousses de haricots verts collectées dans les huit jardins, exprimées en matière fraîche.

		Analyses des haricots verts			
N° du jardin	Variété	As	Cd	Pb	Zn
		µg/kg MF	µg/kg MF	µg/kg MF	mg/kg MF
1	Ferrari	7.5	25.6	15.8	3.5
2	Coktel	6.6	14.5	11.8	1.2
3	Ferrari	4.7	23.5	0.8	2.9
4	Ferrari	9.4	181	<1.d	5.8
4 Haut du jardin	Thalisman	0.7	7.4	49.0	1.6
4 Bas du jardin	Thalisman	258	20.5	282.6	4.6
4 Bis	Ferrari	4.7	11.5	17.5	1.8
5	Ferrari	<1.d.	9.5	190	1.5
7	indéterminé	14.1	22.4	18.3	4.0
8	Ferrari	12.7	27.3	59.5	16.8
Commission regulation (EC) No 466/2001			50	100	

Tableau 20 : Concentrations en éléments traces dans les haricots verts collectés dans les huit jardins, exprimées en matière sèche.

		Analyses des haricots verts			
N° du jardin	Variété	As	Cd	Pb	Zn
		mg/kg MS	mg/kg MS	mg/kg MS	mg/kg MS
1	Ferrari	0.13	0.44	0.27	60
2	Coktel	0.26	0.54	1.22	40
3	Ferrari	0.10	0.52	0.02	63
4	Ferrari	0.29	5.6	<1.d.	181
4 Haut du jardin	Thalisman	0.03	0.30	2.0	66

4 Bas du jardin	Thalysman	5.1	4.03	5.58	91
4 Bis	Ferrari	0.13	0.32	0.48	50
5	Ferrari	<l.d.	0.06	1.13	8.8
7	indéterminé	0.19	0.31	0.25	56
8	Ferrari	0.20	4.40	0.96	271

Carottes

Tous les échantillons analysés ont des concentrations en Pb inférieures aux valeurs fréquentes ou réglementaires. Par contre pour le Zn, un échantillon sur 6 présente un niveau de contamination supérieur aux valeurs fréquentes. Pour le Cd, la contamination des carottes est plus marquée car seul un échantillon est inférieur à la valeur réglementaire et il s'agit d'un échantillon présentant des symptômes sévères de phytotoxicité (faible biomasse, déformations et nécroses foliaires).

Pour l'As, bien que les carottes récoltées sur la zone s'avèrent plus contaminées que les carottes analysées dans l'étude de Larsen et al. (1992), elles sont dans les gammes données dans l'étude de Wiersma et al. (1986) sur les niveaux de concentrations rencontrés dans les sols non contaminés hollandais.

Les valeurs mesurées pour le Cd, le Pb et le Zn sont dans les mêmes gammes que celles mesurées dans les études faites dans le Nord (Ligneris et al., 1997; Chartier, 1998).

Pour ce végétal « racine », il n'est pas possible de définir un facteur de transfert unique quelque soit l'élément étudié. Les valeurs calculées en utilisant les facteurs de bioconcentration de l'INERIS ou du modèle HESP surestiment fortement les concentrations dans les carottes pour les quatre éléments étudiés.

Tableau 21: Concentrations en éléments traces dans les carottes collectées dans les huit jardins, exprimées en matière fraîche.

N° du jardin	Analyses des carottes			
	As µg/kg MF	Cd mg/kg MF	Pb mg/kg MF	Zn mg/kg MF
1	6.8	0.14	0.02	2.0
2	9.5	0.16	0.02	2.7
3	7.4	0.13	0.05	2.1
4 Haut du Jardin	13.7	0.43	0.01	5.8
5	<l.d.	0.01	0.004	0.09
8	17.6	0.30	0.06	3.4
Commission regulation (EC) No 466/2001		0.1	0.1	

Tableau 22 : Concentrations en éléments traces dans les carottes collectées dans les huit jardins, exprimées en matière sèche.

N° du jardin	Analyses des carottes			
	As	Cd	Pb	Zn
	mg/kg MS	mg/kg MS	mg/kg MS	Mg/kg MS
1	0.16	3.1	0.5	45
2	0.16	2.6	0.4	43
3	0.18	3.2	1.1	51
4 Haut du Jardin	0.22	6.9	0.2	94
5	<l.d.	0.03	0.1	2.2
8	0.27	4.1	1.0	46

Poireaux

Les concentrations en cadmium dans les poireaux sont supérieures aux valeurs réglementaires pour tous les échantillons collectés, alors qu'elles sont inférieures aux valeurs réglementaires pour le plomb dans tous les jardins. Pour l'arsenic et le zinc, la totalité des échantillons excède les valeurs fréquentes sauf un échantillon présentant des problèmes de croissance, vraisemblablement suite à un problème de phytotoxicité.

Tableau 23: Concentrations en éléments traces dans les poireaux collectées dans les huit jardins, exprimées en matière fraîche.

N° du jardin	Analyses des poireaux			
	As	Cd	Pb	Zn
	mg/kg MF	mg/kg MF	mg/kg MF	mg/kg MF
1	0.06	0.20	0.05	7.6
4	0.11	1.14	0.09	18.4
5	0.02	0.48	0.03	9.1
6	0.06	0.22	0.03	7.3
8	0.05	0.11	0.08	3.3
Commission regulation (EC) No 466/2001		0.1	0.1	

Tableau 24 : Concentrations en éléments traces dans les poireaux collectés dans les huit jardins, exprimées en matière sèche.

	Analyses des poireaux			
N° du jardin	As	Cd	Pb	Zn
	mg/kg MS	mg/kg MS	mg/kg MS	mg/kg MS
1	1.79	5.46	1.4	205
4	1.36	14.5	1.2	233
5	0.34	8.9	0.6	170
6	2.16	7.93	1.1	261
8	1.59	4.0	2.7	116

Les concentrations en Pb et Zn mesurées dans les poireaux cultivés sur la commune de Viviez sont incluses dans la gamme basse des concentrations mesurées sur la zone de Noyelles-Godault/Auby (Ligneris et al., 1997). Par contre les concentrations en Cd sont égales ou supérieures aux maxima mesurés dans l'étude précédemment citée. Les concentrations en arsenic dépassent très largement les valeurs données dans l'étude de Voutsas et al. (1996) réalisée dans la zone industrielle de Thessalonique (Grèce).

Courgettes

Pour les courgettes, un échantillon sur quatre est contaminé en cadmium et aucun n'excède la valeur recommandée pour le plomb. Nous n'avons pas trouvé de valeur de référence pour le zinc. Une seule étude donne des valeurs sur sols non contaminés pour l'As, mais aussi pour le Cd et le Pb (Brake et al. 2004). En comparaison, les valeurs mesurées dans notre étude sont inférieures pour l'As mais du même ordre de grandeur ou supérieures pour le Cd et le Pb.

Tableau 25: Concentrations en éléments traces dans les courgettes collectées dans les huit jardins, exprimées en matière fraîche.

	Analyses des courgettes			
N° du jardin	As	Cd	Pb	Zn
	µg/kg MF	µg/kg MF	µg/kg MF	mg/kg MF
2	6.4	5.0	6.9	1.8
3	14.4	28.5	<l.d.	3.4
4 Haut du Jardin	3.1	65.1	<l.d.	9.9
8	2.8	8.4	13.9	2.8
Commission regulation (EC) No 466/2001		50	100	

Tableau 26 : Concentrations en éléments traces dans les courgettes collectées dans les huit jardins, exprimées en matière sèche.

N° du jardin	Analyses des courgettes			
	As	Cd	Pb	Zn
	mg/kg MS	mg/kg MS	mg/kg MS	mg/kg MS
2	0.23	0.18	0.17	65
3	0.36	0.71	<1.d.	84
4 Haut du Jardin	0.10	2.14	<1.d.	326
8	0.11	0.30	0.49	98

Autres légumes

D'autres légumes cultivés sur la zone ont été récoltés pour avoir une palette assez large des niveaux de contamination rencontrés. Les contaminations les plus importantes en cadmium s'observent pour les légumes feuilles (blette, épinard, céleri-branche) qui excèdent tous les valeurs recommandées.

Pour le plomb, aucun dépassement n'est observé dans les différents légumes collectés.

Ces valeurs sont supérieures à celles collectées dans la littérature concernant des sols non ou peu contaminés pour l'As, le Cd et le Pb dans le basilic ou le céleri branche et pour l'As et le Cd dans l'épinard. Pour les autres végétaux, nous n'avons pas de valeur de référence pour l'As. Par contre, on constate que les valeurs mesurées en Cd ou Pb sont supérieures aux valeurs de références de la littérature pour le brocoli, la blette et le persil.

Tableau 27 : Concentrations en éléments traces dans différents légumes collectés dans les huit jardins, exprimées en matière fraîche.

N° du jardin	Espèce	Analyses des autres légumes			
		As	Cd	Pb	Zn
		mg/kg MF	mg/kg MF	mg/kg MF	mg/kg MF
3	Blette	0.006	0.89	0.22	27.4
3	Brocolis	0.003	0.08	0.04	5.7
4 Bas du Jardin	Basilic	0.09	0.10	0.29	9.3
5	Epinard	0.04	1.09	0.20	23.5
6	Céleri branche	0.11	1.79	0.15	28.9
	Persil	0.02	0.09	0.04	7.0
7	Oseille	0.01	0.15	<1.d.	8.6

Tableau 28 : Concentrations en éléments traces dans différents légumes collectés dans les huit jardins, exprimées en matière sèche.

		Analyses des autres légumes			
N° du jardin	Espèce	As	Cd	Pb	Zn
		mg/kg MS	mg/kg MS	mg/kg MS	mg/kg MS
3	Blette	0.09	11.8	2.9	363
3	Brocolis	0.04	1.1	0.6	81
4 Bas du Jardin	Basilic	2.5	2.8	7.9	253
5	Epinard	0.9	25.7	4.8	553
6	Céleri branche	1.6	25.6	2.1	414
	Persil	1.5	5.6	2.8	457
7	Oseille	0.2	2.0	<1.d.	115

1.2.4/ Conclusion

En conclusion, cette étude réalisée sur les jardins potagers de la commune de Viviez montre une contamination importante des sols en arsenic, cadmium, plomb et zinc, avec des concentrations supérieures aux valeurs de référence françaises. Par contre, les concentrations en ces différents éléments des eaux utilisées pour l'arrosage des jardins sont peu élevées par rapport à des valeurs réglementaires.

En ce qui concerne les végétaux, on constate des différences suivant les organes végétaux consommés. Les légumes « feuilles » (laitue, basilic, blette, épinard, céleri-branche, poireau) sont fortement contaminés en arsenic, cadmium et zinc.

Les légumes « racines » (radis et carottes) sont contaminés en cadmium. Par contre, seuls les radis sont également fortement contaminés en arsenic, plomb et zinc. Ce légume est d'ailleurs le seul pour lequel une contamination importante par du plomb a été mise en évidence sur la zone d'étude.

Pour les légumes « fruits » (haricots verts, courgettes, tomates), les concentrations mesurées sont beaucoup plus faibles et les haricots verts et courgettes présentent de faibles concentrations quels que soient les éléments. Par contre, les tomates sont également contaminées en arsenic, cadmium et zinc.

Pour les légumes « feuilles » et les tomates, on constate que les concentrations les plus faibles en arsenic, cadmium et zinc sont obtenues pour les sols dont le pH est le plus élevé (7.2-7.5). En conséquence, il serait indispensable de conseiller aux jardiniers de chauler les sols afin d'obtenir cette valeur de pH. Sur la base de cette étude, il conviendrait également de conseiller la culture de légumes de type « fruits » sur cette zone contaminée.

Enfin, il convient de s'interroger sur la diffusion de la contamination dans un périmètre plus large. En effet, la comparaison avec l'étude de la contamination en cadmium faite sur les zones rivulaires du Lot (ORSMIP, 2002) a montré que sur trois végétaux communs aux deux études, deux présentaient des teneurs équivalentes en cadmium, correspondant à des végétaux peu accumulateurs. Il nous paraît donc important d'étendre la prospection en prenant en compte un périmètre plus large que la commune de Viviez et en analysant dans des légumes de niveaux d'accumulation en éléments traces différents non seulement le cadmium mais aussi le plomb, le zinc mais surtout l'arsenic, qui s'est avéré poser un sérieux problème.

1.2.5/ Références

- Baize D. Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). INRA Editions, 1997, 408 pp.
- Cassadou S. Pouey J., Evaluation des risques liés à la présence de cadmium dans la rivière Lot entre Boisse-Penchot et Aiguillon, Rapport de l'ORMIP, 118 p. (2002).
- Chartier S 1998 Composition en éléments traces (Zn, Pb Cd et Cu) des parties consommables des végétaux cultivés dans des terres de la zone agricole connexe de la friche industrielle de Mortagne du Nord - Thun St-Amand. pp 32. Mémoire de Maîtrise - Université Bordeaux III - EGID.
- Cobb G P, Sands K, Waters M, Wixson B G, Dorward-King E. Accumulation of heavy metals by vegetables grown in mine wastes. *Environ. Tox. Chem.* (2000); 19: 600-607.
- Commission regulation (EC) No 466/2001, *Setting maximum levels for certain contaminants in foodstuff*. Official Journal of the European communities, 2001. **L 77**: p. 9 p.
- Coullery P 1997 Comportement de métaux lourds en agrosystèmes tempérés à faible taux de pollution. pp 138. Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne.
- Gray C W, McLarren R C, Roberts A H C, Condron L M. Cadmium phytoavailability in some New Zealand soils. *Aust. J. Soil Res.* (1999); 37: 461-477.
- Jinadasa K B P N, Milham P J, Hawkins C A, Cornish P S, Williams P A, Kaldor C J, Conroy J P. Survey of Cadmium levels in vegetables and soils of Great Sydney, Australia. *J. Environ. Qual.* (1997); 26: 924-933.
- Larsen E H, Moseholm L, Nielsen M M. Atmospheric Deposition of Trace-Elements around Point Sources and Human Health Risk Assessment .2. Uptake of Arsenic and Chromium by Vegetables Grown near a Wood Preservation Factory. *Science of the Total Environment* (1992); 126: 263-275.
- Ligneris L d, Douay F, Sterckeman T 1997 Teneurs en métaux (Pb, Cd, Zn) de végétaux cultivés dans les exploitations agricoles et les jardins familiaux. pp 87. Programme de Recherche Concerté - Région Nord Pas de Calais.
- Mench M., Etude en plein champ de l'apport de cendres de centrale thermique LFC dans el sol et de son impact sur la composition en éléments traces de produits végétaux, Rapport de contrat EDF, 34 p. + annexes (2000).
- Oborn I, Jansson G, Johnson L. A field study on the influence of soil pH on trace element levels in spring wheat (*Triticum aestivum*), potatoes (*Solanum tuberosum*) and carrots (*Daucus carota*). *Water, Air and Soil Pollut.* (1995); 85: 835-840.
- Pieri L A D, Buckley W T, Kowalenko C G. Cadmium and lead concentrations of commercially grown vegetables and soils in the Lower Fraser Valley of British Columbia. *Canadian Journal of Soil Science* (1997); 77: 51-57.
- Pieri L A D, Buckley W T, Kowalenko C G. Micronutrient concentrations of commercially grown vegetables and of soils in the Lower Fraser Valley of British Columbia. *Canadian Journal of Soil Science* (1996); 76: 173-182.

- Sterckeman T., Douay F., Fourier H, Proix N., Référentiel Pédo-géochimique du Nord-Pas de Calais, Rapport Ademe- Région Nord-Pas de Calais, 130 p (2002).
- Voutsas D., Grimanis A., Samara C., Trace elements in vegetables grown in an industrial area in relation to soil and air particulate matter, *Environmental Pollution*, 94 (3), 325-335 (1996).
- Warren G P, Alloway B J, Lepp N W, Singh B, Bochereau F J M, Penny C. Field trials to assess the uptake of arsenic by vegetables from contaminated soils and soil remediation with iron oxides. *Science of the Total Environment* (2003); 311: 19-33.
- Wiersma D, van Goor B J, van der Veen N G. Cadmium, lead, mercury, and Arsenic concentrations in Crops and Corresponding Soils in the Netherlands. *Journal Agric Food Chem.* (1986); 34: p 1067-1074.
- Wolnik K A, Fricke F L, Capar S G, Meyer M W, Satzger R D, Bonnin E, Gaston C M. Elements in major raw agricultural crops in the United States. 3. Cadmium, lead, and eleven other elements in carrots, field corn, onions, rice, spinach, and tomatoes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* (1985); 33.

Use of Cd, Zn, Cu, Ni and Pb stable isotopes to quantify the labile pool of metallic trace elements and of $\delta^{66}\text{Zn}$ to trace polymetallic contaminations

Abstract

A multi-elementary spiking method has been developed in order to quantify and characterize simultaneously the labile fraction of Cd, Zn, Ni, Cu and Pb in contaminated soils. This method has been validated by comparison with 1) radioactive Cd spiking data, and 2) chemical extraction results. Furthermore, an integrated study of Zn isotopic signatures ($\delta^{66}\text{Zn}$) in various pools of two contaminated ecosystems (zinc smelting sites of Viviez-Decazeville, S.-W. of France and of Kempen, N.-E of Belgium) has been performed allowing the identification of various Zn isotopic fractionations associated to metallurgical processes. The different $\delta^{66}\text{Zn}$ ratio observed between “enriched” and “residual” zinc would be a powerful tool to identify the metallurgical contamination origins. These results demonstrate the efficiency of stable isotopes as tracers for contamination processes and sources.

Keywords: *Stable Isotopes, Tracers, Contamination, Labile pool, Heavy metals, Mobility, Spiking, Isotopic signature.*

Thèse de Doctorat

présentée et soutenue publiquement par : *Yann Sivry*

le : *26 Mai 2008*

à : l'Observatoire Midi-Pyrénées, **Université Toulouse III Paul Sabatier**

Thèse réalisée sous la direction de : **Bernard Dupré**, Directeur de Recherche au **CNRS**

et de : **Jean Riotte**, Chargé de Recherche à l'**IRD**

Spécialité : **Géochimie Isotopique**

Utilisation des isotopes stables de Cd, Zn, Cu, Ni et Pb pour quantifier le compartiment échangeable des éléments trace métalliques et de $\delta^{66}\text{Zn}$ pour tracer les contaminations polymétalliques

Résumé

Une technique de « spikage », ou dilution d'isotopes stables multi-élémentaire, a été développée afin de quantifier et caractériser simultanément les compartiments échangeables de Cd, Zn, Cu, Ni et Pb dans des sols contaminés. Cette technique a été ici validée par comparaison avec les résultats de spikage d'isotopes radioactifs de Cd, ainsi que ceux d'extractions chimiques. Par ailleurs, une étude intégrée des signatures isotopiques du Zn ($\delta^{66}\text{Zn}$) dans plusieurs compartiments d'écosystèmes contaminés (sites métallurgiques de Viviez-Decazeville, S.-O. France et de Kempen, N.-E. Belgique) permet de proposer un schéma cohérent des différents fractionnements isotopiques de Zn liés à son traitement métallurgique. L'existence de différents $\delta^{66}\text{Zn}$ pour le zinc « enrichi » et « résiduel » s'avère donc un outil puissant de localisation de sources de contamination métallurgique. Ces résultats démontrent l'efficacité des isotopes stables comme traceurs de processus et de source de contamination.

Mots clefs : *Isotopes stables, Traçage, Contamination, Compartiment échangeable, Métaux Lourds, Mobilité, Spikage, Signature Isotopique*