



**HAL**  
open science

**Etude de la contamination par les métaux et les  
métalloïdes d'origine minière sur le bassin des Gardons :  
approches élémentaire (As, Cd, Hg, Pb, Sb, Tl, Zn) et  
isotopique (Sb, Zn)**

Eléonore Resongles

► **To cite this version:**

Eléonore Resongles. Etude de la contamination par les métaux et les métalloïdes d'origine minière sur le bassin des Gardons : approches élémentaire (As, Cd, Hg, Pb, Sb, Tl, Zn) et isotopique (Sb, Zn). Hydrologie. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2014. Français. NNT : 2014MON20173 . tel-01810941

**HAL Id: tel-01810941**

**<https://theses.hal.science/tel-01810941>**

Submitted on 8 Jun 2018

**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.

# THÈSE

Pour obtenir le grade de  
**Docteur**

Délivré par l'**UNIVERSITE MONTPELLIER 2**

Préparée au sein de l'école doctorale **Systèmes Intégrés en  
Biologie, Agronomie, Géosciences, Hydrosciences,  
Environnement (SIBAGHE)**

Et de l'unité de recherche **HydroSciences Montpellier**

Spécialité : **Eaux Continentales & Sociétés**

Présentée par **Eléonore RESONGLÉS**

**Etude de la contamination par les métaux et  
les métalloïdes d'origine minière sur le  
bassin des Gardons : approches  
élémentaire (As, Cd, Hg, Pb, Sb, Tl, Zn) et  
isotopique (Sb, Zn)**

Soutenue le 28 Novembre 2014, devant le jury composé de

Corinne CASIOT	Chargée de Recherche au CNRS, Montpellier	Directrice
Françoise ELBAZ-POULICHET	Directrice de Recherche au CNRS, Montpellier	Directrice
Cécile GROSBOIS	Professeur à l'Université de Tours	Rapporteur
Fabrice MONNA	Professeur à l'Université de Bourgogne	Rapporteur
Sophie AYRAULT	Chargée de Recherche au CEA, Gif sur Yvette	Présidente
Jérôme VIERS	Professeur à l'Université de Toulouse III	Examinateur
Rémi FREYDIER	Ingénieur de Recherche au CNRS, Montpellier	Invité



## REMERCIEMENTS

*A la fin de ces trois années de thèse passées au laboratoire HydroSciences Montpellier, je tiens à remercier ici toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à ce travail.*

*En premier lieu, mes remerciements vont à mes directrices de thèse Corinne Casiot et Françoise Elbaz-Poulichet pour m'avoir accordé leur confiance tout au long de ces trois années. Je remercie sincèrement Corinne pour son investissement et son intérêt pour mon travail, pour son aide précieuse lors des phases de rédaction ainsi que pour ses nombreux encouragements. Merci aussi à Françoise pour ses conseils, ses remarques et ses relectures. Je tiens également à remercier Rémi Freydier, co-encadrant de ma thèse, pour son aide tout au long de ses trois années aussi bien sur les analyses que sur la rédaction de ce manuscrit, merci aussi de m'avoir accompagnée à Lyon et à Toulouse lors des sessions d'analyses isotopiques. Enfin, merci à Laurent Dezileau pour m'avoir fait découvrir les gorges du Gardon et les rudiments de la paléohydrologie ainsi que pour ses conseils et remarques sur la rédaction du papier.*

*Je remercie vivement Cécile Grosbois et Fabrice Monna d'avoir accepté de rapporter ce manuscrit et Sophie Ayrault et Jérôme Viers d'avoir accepté de participer au jury de ma thèse. Je tiens une nouvelle fois à remercier Jérôme Viers ainsi que Elena Gomez pour leurs participations à mes comités de thèse.*

*Je voudrais remercier Eric Servat pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire HydroSciences Montpellier ainsi que tout le personnel du laboratoire pour m'avoir aidée au cours de ce travail. Un grand merci à Sophie pour les nombreuses analyses de métaux et de spéciation et en général pour son aide au labo, merci aussi à Sandra pour les analyses de majeurs et de carbone organique et à Angélique pour notre tentative d'oxydation microbiologique de l'antimoine qui n'aura finalement pas abouti... Je tiens également à remercier l'équipe terrain : Pierre, Maurice, Fred et Claire pour le temps passé à chercher un emplacement pour les préleveurs et leur installation, et pour m'avoir accompagnée au pied levé et sous la pluie lors de mes suivis de crue ! Merci aussi au personnel administratif, je pense notamment à Nicole, Catherine et Bérengère pour leur efficacité et leur réactivité. Merci aussi à Roger et Kristine pour leur gentillesse et leur bonne humeur.*

*Je tiens à remercier Mélanie, Charlène, Marion et Robin, les étudiants avec lesquels j'ai eu l'occasion de travailler pendant ma thèse, pour leur contribution à ce travail, leur investissement et leur motivation au cours de leurs stages.*

*Je remercie les membres du GET pour leur accueil toujours agréable lors de mes sessions d'analyses isotopiques, je pense en particulier à Jérôme Chmeleff, Jeroen Sonke, Cyril Zouiten, Frédéric Candaudap et à mes anciens collègues de master que j'ai toujours plaisir à croiser. Une pensée aussi à Sylvaine Goix qui m'a beaucoup appris pendant mon stage de master et qui a contribué à mon envie de m'engager dans cette thèse.*

*Je reviens à HydroSciences Montpellier en remerciant les personnes qui partagent le moment du café du matin pour cet instant quotidien de détente et de bonne humeur : merci donc à Chrystelle, Jean-Luc, Angélique, Adrien, Sophie, Rémi, Corinne, Françoise, Sandra et Christian.*

*Je remercie également tous les enseignants chercheurs que j'ai eu l'occasion de côtoyer dans le cadre du monitorat : Christelle, Véronique(s), Marina, Séverin et Michel. Merci aussi à Valérie et Marine pour les discussions sur mes résultats de crues du Gardon et pour avoir partagé leur point de vue hydrologique. Merci à Samer pour les discussions et les mots d'encouragements au détour d'un couloir.*

*Je remercie tous les thésards et thésardes que j'ai eu le plaisir de côtoyer pendant ces trois années : Marianne, Alex, Maïmouna, Aurélie, Cécile, Lila, Amélie, Julie, Virgile, Benoît, Félix, Clément, Arnold. Une pensée particulière pour Vivien, Marie, Jonathan et Nicolas qui ont été d'un grand soutien tout au long de ma thèse. Merci pour tous les bons moments passés au labo et en dehors, pour ceux-là je remercie aussi Fred, Louise, Emilie et le petit Noa.*

*Enfin, je tiens à remercier mon entourage ; je commencerai par mes amis avec qui je retrouve toujours le moral et qui me permettent de voir autre chose que la thèse : Anne-So, Emilie, Clémentine, Lucile, Julie, Elsa, Emeline, Laurie et les autres... Un grand merci à ma famille, mes parents et en particulier ma mère pour son soutien indéfectible. Je remercie aussi ma sœur Charlotte et Jérémy pour leur accueil toujours chaleureux lors de mes missions toulousaines et pour les bons moments passés à chaque fois que l'on se retrouve. Merci aussi à Véronique, Raymond, Cécile, Caroline et Romain pour leur gentillesse et leurs encouragements.*

*Enfin, merci Antoine pour ta patience, ton soutien et ta complicité de tous les jours.*

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>8</b>
<b>CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE .....</b>	<b>13</b>
PARTIE A :  CONTAMINATION DES EAUX DE SURFACE PAR L'ACTIVITE MINIERE .....	14
1. <i>Introduction</i> .....	14
1.1.  Activités minières et apports en métaux aux eaux de surface : évaluation à l'échelle globale.....	14
1.2.  Historique de l'activité minière en France et contamination des eaux de surface .....	16
2. <i>Caractéristiques des contaminations d'origine minière</i> .....	17
2.1.  Sources et mécanismes de contamination.....	17
2.2.  Niveaux de contamination .....	23
2.3.  Devenir des métaux et métalloïdes en aval des sites miniers.....	26
2.4.  Enregistrement des contaminations minières dans les archives sédimentaires .....	28
3. <i>Spéciation et dynamique des métaux et métalloïdes dans les eaux de surface en contexte minier</i> .....	29
3.1.  Distribution entre les phases dissoute, colloïdale et particulaire .....	29
3.2.  Spéciation des métaux et métalloïdes .....	32
3.3.  Contrôle hydrologique et biogéochimique .....	35
PARTIE B :  GEOCHIMIE DES ISOTOPES STABLES DES METAUX ET METALLOÏDES COMME TRACEURS DE SOURCES ET DE PROCESSUS DANS LES EAUX DE SURFACE IMPACTEES PAR L'ACTIVITE MINIERE .....	40
1. <i>Introduction</i> .....	40
2. <i>Terminologie</i> .....	41
3. <i>Fractionnement isotopique des métaux au cours des processus biogéochimiques dans les eaux de surface impactées par l'activité minière et des processus industriels de traitement de minerais</i> .....	43
3.1.  Dissolution des minéraux sulfurés .....	43
3.2.  Précipitation de minéraux.....	45
3.3.  Adsorption à la surface des oxy(hydroxy)des de Fe, Al et Mn .....	46
3.4.  Signature isotopique héritée de processus successifs .....	48
3.5.  Procédés industriels de traitement du minerai.....	48
4. <i>Utilisation des isotopes des métaux comme traceurs de sources de contamination</i> .....	51
4.1.  Cadmium .....	51
4.2.  Cuivre .....	51
4.3.  Mercure.....	52
4.4.  Zinc.....	53
4.5.  Antimoine.....	57
<i>Références bibliographiques</i> .....	59

**CHAPITRE 2 : ETUDE DE LA CONTAMINATION PAR LES METAUX ET METALLOÏDES DU RESEAU  
HYDROGRAPHIQUE DES GARDONS..... 74**

INTRODUCTION..... 75

PARTIE A : IMPACT DURABLE DE L'ACTIVITE MINIERE PASSEE SUR L'ENRICHISSEMENT EN METAUX (Pb, Zn, Cd, Tl, Hg) ET METALLOÏDES (As, Sb) DANS LES SEDIMENTS DE LA RIVIERE GARDON, GARD, FRANCE (ARTICLE 1)..... 76

*RÉSUMÉ* ..... 76

*Article 1 : « Persisting impact of historical mining activity to metal (Pb, Zn, Cd, Tl, Hg) and metalloid (As, Sb) enrichment in sediments of the Gardon River, Southern France »* ..... 77

PARTIE B : VARIATION DES CONCENTRATIONS DISSOUTES ET PARTICULAIRES DES METAUX (Cd, Pb, Tl, Zn) ET METALLOÏDES (As, Sb) AU COURS D'UNE CRUE MEDITERRANEENNE SUR L'ANCIEN BASSIN VERSANT MINIER DES GARDONS, FRANCE (ARTICLE 2) ..... 96

*RÉSUMÉ* ..... 96

*ABSTRACT* ..... 97

1. *Introduction* ..... 98

2. *Study area*..... 100

2.1. Geological characteristics and mining legacy of the Upper Gardon River..... 100

2.2. Hydrological characteristics of the Upper Gardon River ..... 101

3. *Materials and methods*..... 103

3.1. Sampling..... 103

3.2. Sample treatment ..... 104

3.3. Analysis ..... 105

4. *Results*..... 107

4.1. Spatial distribution of dissolved and particulate metal(loid) concentrations at high and low flow ...  
..... 107

4.2. Flood monitoring..... 109

5. *Discussion* ..... 114

6. *Conclusion*..... 118

*References* ..... 119

<b>CHAPITRE 3 : SPECIATION ET ISOTOPIE DE L'ANTIMOINE DANS LES EAUX MINIERES DU BASSIN DES GARDONS</b> .....	<b>123</b>
INTRODUCTION.....	124
PARTIE A : DEVENIR DES ESPECES Sb(V) ET Sb(III) LE LONG D'UN GRADIENT DE PH ET DE CONCENTRATION D'OXYGENE DANS LES EAUX DE LA MINE DE CARNOULES, GARD, FRANCE (ARTICLE 3) .....	125
<i>RÉSUMÉ</i> .....	125
Article 3 : « Fate of Sb(V) and Sb(III) species along a gradient of pH and oxygen concentration in the Carnoulès mine waters (Southern France) ».....	126
PARTIE B : PRE-CONCENTRATION ET PURIFICATION DE L'ANTIMOINE POUR LA DETERMINATION DE SA COMPOSITION ISOTOPIQUE DANS DES EAUX DE RIVIERES IMPACTEES PAR D'ANCIENNES ACTIVITES MINIERES (ARTICLE 4) .....	135
<i>RÉSUMÉ</i> .....	135
ABSTRACT .....	136
1. <i>Introduction</i> .....	137
2. <i>Materials and methods</i> .....	139
2.1. Materials and reagents .....	139
2.2. Study sites and water sampling.....	139
2.3. Preparation of thiol-cellulose powder.....	141
2.4. Sb preconcentration and purification procedure .....	142
2.5. Analysis .....	143
3. <i>Experimental results</i> .....	146
3.1. TCP procedure development .....	146
3.2. Analytical uncertainty of isotopic measurement .....	149
4. <i>Application to natural water samples</i> .....	150
5. <i>Conclusion</i> .....	155
References .....	156
Supplementary Information.....	159
<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	<b>161</b>

---

# **Introduction générale**

---

## *Introduction générale*

De nombreuses activités humaines telles que l'industrie, l'agriculture ou l'urbanisation sont responsables de l'introduction de métaux et métalloïdes dans le milieu aquatique. Parmi ces activités, l'exploitation minière représente l'une des plus préoccupantes (Schwarzenbach et al. 2010; Nordstrom 2011a). En effet, les contaminations d'origine minière provoquent d'importantes dégradations des milieux aquatiques à travers le monde et peuvent menacer durablement la qualité des cours d'eau (Byrne et al. 2012).

Sous climat tempéré, le transfert hydrique est la principale voie de dispersion des métaux et métalloïdes depuis les sites miniers vers l'environnement ; les déchets miniers représentant la principale source de contamination (Moore & Luoma 1990; Hudson-Edwards 2003; Hudson-Edwards et al. 2011). Les métaux et métalloïdes sont libérés dans les eaux de surface sous forme dissoute et particulaire et sont stockés temporairement dans les sédiments des cours d'eau et dans les plaines d'inondation. Ces sédiments sont susceptibles d'être remobilisés en période de crue et d'être dispersés sur des dizaines de kilomètres en aval des exploitations minières, constituant ainsi un réservoir de métaux potentiellement mobilisables et biodisponibles (Hudson-Edwards 2003). Outre ces contaminations chroniques, certains événements pluvieux peuvent avoir des conséquences extrêmes en cas de rupture accidentelle de digues à résidus miniers. Les accidents d'Aznalcollar en 1998 (Espagne) et de Baia Mare et Baia Borsa en 2000 (Roumanie) ont eu de graves conséquences environnementales et économiques (Grimalt et al. 1999; Macklin et al. 2003; Kraus & Wiegand 2006) et ont été à l'origine d'une directive européenne sur la gestion des déchets issus de l'industrie extractive (Directive 2006/21/EC). Ainsi, les événements pluvieux et les crues qui en découlent ont un rôle prépondérant dans le transport des métaux et métalloïdes en aval des sites miniers. Selon le groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC 2013), une intensification des épisodes pluvieux extrêmes est prévue dans les zones de latitudes moyennes d'ici la fin du XXI<sup>ème</sup> siècle. De ce fait, une conséquence imprévue du changement climatique dans les anciennes régions minières en Europe pourrait être l'augmentation de la quantité de métaux et métalloïdes exportés depuis les anciens sites miniers et une aggravation de la contamination des plaines d'inondation situées en aval (Macklin et al. 2006; Foulds et al. 2014).

Dans ce contexte et en vue d'une amélioration durable de la qualité des cours d'eau dans les zones minières, la question de la réhabilitation des anciens sites miniers apparaît essentielle. Toutefois, compte tenu des coûts engendrés par la remédiation de ces sites, il est nécessaire de pouvoir déterminer les sources prépondérantes de métaux et métalloïdes à

l'échelle du réseau hydrographique. Or, si l'impact des sites miniers est généralement avéré à l'échelle locale, leur influence à l'échelle d'un bassin versant de taille moyenne à grande reste délicate à évaluer, d'autant plus lorsque plusieurs sources potentielles de métaux et un fond géochimique élevé coexistent (Macklin et al. 2006). Par ailleurs, il est indispensable de comprendre les processus hydrologiques et biogéochimiques mis en jeu dans la dispersion des métaux et métalloïdes depuis les sites miniers vers l'hydrosystème aval.

L'objectif général de cette thèse était de contribuer à une meilleure compréhension de l'influence des anciennes activités minières sur la contamination en métaux et métalloïdes de l'hydrosystème aval. Pour cela, ce travail s'est articulé autour de deux axes principaux :

D'une part, nous nous sommes intéressés à l'étude de la contamination des eaux de surface sur un ancien bassin versant minier potentiellement impacté par de multiples sources de métaux et métalloïdes et à risque de fond géochimique élevé. L'objectif était de déterminer l'impact actuel et passé des anciennes activités minières sur l'enrichissement en métaux et métalloïdes du réseau hydrographique aval, d'identifier les sources prépondérantes de ces contaminants à l'échelle du bassin versant et enfin d'examiner la dynamique des métaux et métalloïdes lors d'évènements exceptionnels de crue dans ce type de contexte.

D'autre part, ce travail s'est focalisé sur un contaminant en particulier : l'antimoine (Sb). Ce métalloïde est communément rencontré en association avec d'autres métaux et métalloïdes dans les gisements métallifères et en particulier dans les minéralisations sulfurées, ainsi que dans le charbon (Boyle & Jonasson 1984; Filella et al. 2002). Par conséquent, l'antimoine est retrouvé dans les drainages de mines et les cours d'eau situés en aval à des concentrations parfois très élevées (plusieurs centaines de microgrammes par litre, e.g. Filella et al. 2009; He et al. 2012; Hiller et al. 2012). Toutefois, cet élément a reçu moins d'attention que d'autres métaux et métalloïdes (e.g. As, Cd, Hg, Pb,...) et son comportement dans les cours d'eau impactés par l'activité minière demeure mal compris. Dans le cadre de cette thèse, la spéciation moléculaire et isotopique de l'antimoine dans les eaux minières ont été étudiées. Tout d'abord, il s'agissait d'étudier le comportement de l'antimoine et les processus responsables de son atténuation naturelle dans un cours d'eau impacté par du drainage minier acide. Par la suite, le potentiel des isotopes de l'antimoine comme traceur de sources et/ou de processus dans les cours d'eau impactés par l'activité minière a été abordé.

## *Introduction générale*

Le site d'étude choisi pour ce travail est le réseau hydrographique des Gardons, dans le Sud-Est de la France. Le bassin versant des Gardons constitue un site modèle pour étudier la contamination en métaux et métalloïdes en contexte multi-sources. Ce bassin draine des zones minéralisées de la partie cévenole du Massif Central exploitées dès l'époque Romaine et jusqu'à la deuxième moitié du XX<sup>ème</sup> siècle. De nombreux sites miniers abandonnés y sont recensés, ils ont été exploités principalement pour le plomb et le zinc, le charbon et l'antimoine (BRGM, SIG Mines; Aubague et al. 1977; Vincent 2006). De plus, le bassin versant des Gardons reste fortement urbanisé et industrialisé dans la région d'Alès. Par ailleurs, ce cours d'eau présente un régime hydrologique de type Cévenol, il est donc marqué par des étiages sévères et par des épisodes pluvieux extrêmes à l'origine de crues rapides et intenses appelés « épisodes Cévenols ». L'impact de ce type d'évènement sur la dynamique des métaux et métalloïdes dans un cours d'eau impacté par l'activité minière n'a jamais été étudié. Enfin, l'antimoine constitue un contaminant d'intérêt prioritaire sur le bassin des Gardons (SMAGE 2011). Le secteur cévenol du bassin présente un risque de fond géochimique élevé en antimoine (BRGM 2006) et cet élément est retrouvé à des concentrations élevées dans les eaux souterraines à l'amont du bassin (BRGM, ADES). De plus, certains affluents miniers et le cours d'eau du Gardon d'Alès présente également des teneurs élevées en antimoine (Saunier 2011).

Ce manuscrit est organisé en trois chapitres :

- Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique structurée en deux parties. La première partie est une synthèse des connaissances sur la contamination des eaux de surface par l'activité minière et sur la spéciation et la dynamique des métaux et métalloïdes dans les cours d'eau impactés. La deuxième partie du chapitre traite de l'apport de la géochimie des isotopes stables des métaux et métalloïdes pour l'étude des sources et des processus dans les environnements impactés par l'activité minière et en particulier dans les eaux de surface.

- Le deuxième chapitre s'intéresse à l'impact des anciennes activités minières à l'échelle du réseau hydrographique des Gardons. Une première partie porte sur l'enrichissement en métaux et métalloïdes dans les sédiments actuels et anciens du bassin des Gardons, sur l'identification des sources de contamination et sur l'évaluation du risque de mobilisation des contaminants depuis les sédiments vers la phase aqueuse. Dans ce travail, un historique de la contamination métallique sur le bassin a été reconstitué grâce à une archive sédimentaire et

## *Introduction générale*

l'état de contamination actuel a été déterminé via l'étude de sédiments prélevés dans le lit des cours d'eau tout au long du réseau hydrographique des Gardons. L'isotopie du zinc a été testée en complément des outils de la géochimie élémentaire pour déterminer l'origine du zinc dans les sédiments. Enfin, les résultats d'extractions séquentielles sont présentés et interprétés d'un point de vue de la mobilité potentielle des métaux et métalloïdes dans les sédiments.

La deuxième partie du chapitre concerne l'étude des variations de concentrations en métaux et métalloïdes dans les phases dissoute et particulaire lors d'un épisode de crue sur les Gardons. Cette partie présente les résultats d'un suivi à haute résolution temporelle réalisé en deux stations du bassin des Gardons pendant une crue.

- Le troisième chapitre se focalise sur l'étude de l'antimoine dans les eaux minières. La première partie du chapitre décrit le comportement et le devenir de l'antimoine dans le cours d'eau récepteur des eaux acides de l'ancienne mine de Pb-Zn de Carnoulès, située sur le bassin des Gardons. Les résultats d'une étude de la distribution de l'antimoine entre les phases dissoute, colloïdale et particulaire ainsi que de sa spéciation au sein des différentes phases sont présentés.

La seconde partie du chapitre présente les résultats d'un travail de développement d'une procédure pour pré-concentrer et purifier l'antimoine à partir d'eaux naturelles, étape indispensable à son analyse isotopique ainsi que les résultats de compositions isotopiques obtenues pour des eaux de rivière du bassin des Gardons et de l'Orb amont qui drainent d'anciennes mines.

---

# **Chapitre 1 :**

## Synthèse bibliographique

---

## PARTIE A : Contamination des eaux de surface par l'activité minière

### 1. Introduction

#### 1.1. Activités minières et apports en métaux aux eaux de surface : évaluation à l'échelle globale

Depuis le début du XX<sup>ème</sup> siècle, la révolution industrielle est responsable d'une augmentation de la demande en métaux qui a conduit à une intensification de l'activité minière et de l'industrie métallurgique, avec pour conséquence l'augmentation de l'introduction dans l'environnement des métaux exploités (e.g. Cu, Pb, Zn,...) et des éléments associés (e.g. As, Cd,...) (Gaillardet et al. 2003).

Nriagu & Pacyna (1988) ont estimé que pour la plupart des métaux et métalloïdes (As, Cd, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Se, Sb, Zn), l'apport anthropique dans les milieux aquatiques était supérieur aux quantités émises dans l'atmosphère. D'après ces données de 1988, les activités d'extraction et les fonderies apportaient vers le milieu aquatique (par rapport au flux anthropique total) jusqu'à 6% de Pb (11 300 t.an<sup>-1</sup>), 13% de Zn (50 000 t.an<sup>-1</sup>) et de Ni (24 500 t.an<sup>-1</sup>), 20% de As (13 800 t.an<sup>-1</sup>), 23% de Cd (3900 t.an<sup>-1</sup>) et de Sb (7550 t.an<sup>-1</sup>) et 29% de Cu (26 000 t.an<sup>-1</sup>) (Tableau 1, Nriagu and Pacyna 1988).

**Tableau 1 : Apports anthropiques de métaux et métalloïdes aux milieux aquatiques à l'échelle mondiale (10<sup>6</sup> kg.an<sup>-1</sup>), Nriagu & Pacyna, 1988**

	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Zn
<b>Extraction et traitement des minerais métalliques</b>	0-0,75	0-0,3	0-0,7	0,1-9	0-0,15	0-0,6	0,01-0,5	0,25-2,5	0,04-0,35	0,25-1	0,02-6
<b>Fonderie et raffinage</b>											
<b>Fer et acier</b>								1,4-2,8			5,6-24
<b>Métaux non-ferreux</b>	1,0-13	0,01-3,6	3-20	2,4-17	0-0,04	0,01-0,4	2,0-24	1,0-6,0	0,08-7,2	3,0-20	2,0-20
<b>Apport total</b>	12-70	2,1-17	45-239	34-90	0,3-8,8	1,8-21	33-194	97-180	3,9-33	10-72	77-375

Si l'on compare les flux de cuivre et de zinc dissous des rivières Tinto et Odiel qui drainent une ancienne région minière au sud-ouest de l'Espagne (Olías et al. 2006) au flux mondial de ces éléments dans les rivières (Gaillardet et al. 2003), le Tinto et l'Odiel participent pour 3% (Cu) et 15% (Zn) au flux dissous mondial. Bien que cette estimation soit

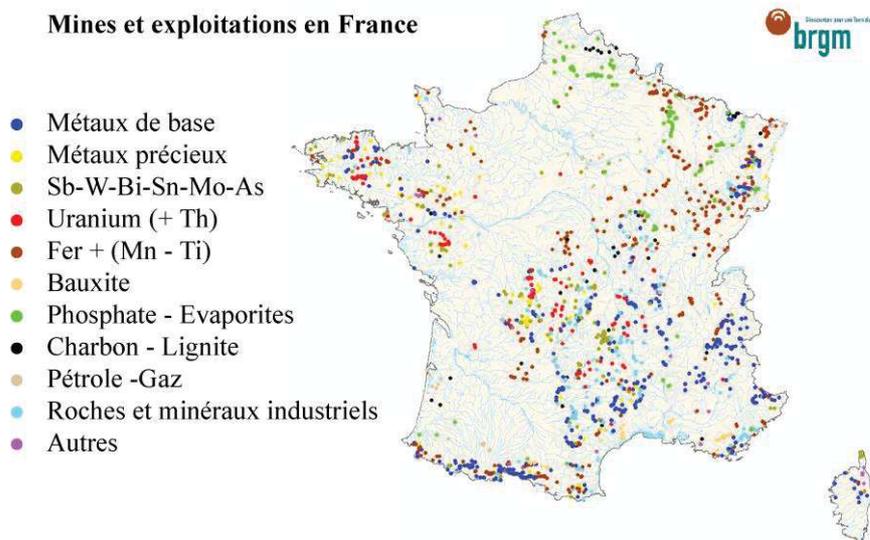
probablement majorée du fait du manque de données sur d'autres cours d'eau contaminés par l'activité minière, elle souligne l'importance de la contribution des activités minières aux flux globaux de métaux (Nordstrom 2011a). Par ailleurs, les rivières Tinto et Odiel sont la principale source de métaux dans le golfe de Cadix et augmentent d'un facteur 2,3 (Cu) et 3 (Zn) les flux de cuivre et de zinc de l'océan Atlantique vers la mer Méditerranée (Elbaz-Poulichet et al. 2001).

Les activités anthropiques ont ainsi fortement modifié les cycles biogéochimiques des métaux et métalloïdes et l'activité minière constitue l'une des principales sources de ces éléments dans les milieux aquatiques parmi l'ensemble des sources naturelles et anthropiques (Nriagu & Pacyna 1988; Gaillardet et al. 2003; Nordstrom 2011a).

La contamination des rivières par l'activité minière à l'échelle d'un site d'exploitation actuel ou ancien a fait l'objet de nombreuses études. La dégradation de la qualité des eaux a été observée en aval de nombreux anciens sites miniers en Europe (Hudson-Edwards et al. 1997; Macklin et al. 1997; Galán et al. 2003; Audry et al. 2004a; Ettler et al. 2006; Casiot et al. 2009; Pulford et al. 2009; Sarmiento et al. 2009; Byrne et al. 2010), aux Etats-Unis et au Canada (Cherry et al. 2001; Grosbois et al. 2001; Nagorski et al. 2002), en Amérique du Sud (Hudson-Edwards et al. 2001; Dittmar 2004; Oyarzún et al. 2012) et en Australie (Taylor & Hudson-Edwards 2008; Taylor et al. 2009). En 1989, il était estimé que 19 300 km de rivières et 72 000 ha de lacs étaient contaminés par des effluents acides d'origine minière (Johnson & Hallberg 2005). Ces contaminations minières sont responsables d'importantes détériorations des écosystèmes ; une diminution du nombre de taxons et de l'abondance faunistique, une bioaccumulation des métaux dans les organismes et la disparition des poissons sont fréquemment observées en aval d'exploitations minières (Frag et al. 1998; Gray 1998; Cherry et al. 2001; Byrne et al. 2012). Ces pollutions constituent également une menace pour la qualité de la ressource en eau et la santé humaine. Toutefois peu d'études ont clairement démontré l'origine minière d'une contamination de la ressource utilisée pour l'alimentation en eau potable. Citons le cas de la ville minière de Mount Isa en Australie, alimentée en eau potable par un lac qui reçoit des eaux minières ; bien que le système de traitement naturel permette d'abaisser les concentrations en métaux et métalloïdes en dessous des normes de potabilité australiennes, elles excèdent parfois ces normes lors d'évènements pluvieux intenses (Taylor et al. 2009).

## 1.2. Historique de l'activité minière en France et contamination des eaux de surface

La France a une tradition minière très ancienne, les métaux ont été exploités dès l'Antiquité à l'époque celte (Au, Sn) et gallo-romaine (Ag, Au, Cu, Fe, Pb, Sn) et le charbon a été exploité dès le XIII<sup>ème</sup> siècle. L'activité minière se développe lors de la révolution industrielle des XVIII<sup>ème</sup> et XIX<sup>ème</sup> siècles, l'exploitation du charbon s'intensifie et de nouveaux minerais sont extraits (Al, Mn, Sb, Zn, W, pyrite, lignite, bitume, talc, phosphate, barytine, fluorine). Au XX<sup>ème</sup> siècle, la taille des exploitations minières et la quantité de minerais extraits augmentent notamment grâce aux progrès techniques et à la demande croissante en métaux. Après 1945, l'extraction du charbon et des métaux est à son apogée, puis, à partir de 1975, l'activité minière décline en France métropolitaine (BRGM 1997).



**Figure 1 : Inventaire des sites miniers en France métropolitaine (BRGM, SIG Mines)**

Un Inventaire Minier de la France a recensé 1659 mines et exploitations (Figure 1) parmi lesquelles 338 sites ont été exploités pour le fer, 327 sites pour les métaux de base (Cu, Pb, Zn), 85 sites pour les métaux précieux (Ag, Au), 77 sites pour l'antimoine et 34 sites pour le charbon (BRGM, SIG Mines). Ces anciens sites miniers présentent encore aujourd'hui des vestiges des activités d'extraction et de transformation du minerai avec notamment la présence de zones de carrières à ciel ouvert, d'anciennes galeries souterraines, de dépôts de stériles et de résidus de traitement du minerai. La quantité totale de résidus de traitement de minerais non ferreux produite par l'activité minière en France métropolitaine a été estimée entre 90 et 130Mt (BRGM 1997).

L'impact de ces anciennes exploitations minières sur la qualité des rivières a été peu étudié sur le territoire français. Toutefois, quelques études ont révélé une contamination sévère des eaux de surface en aval d'anciens sites miniers (Audry et al. 2004b; Casiot et al. 2007, 2009; Culioli et al. 2009; Grosbois et al. 2009; Monna et al. 2011), avec un dépassement des normes européennes de qualité environnementale (Casiot et al. 2009; Culioli et al. 2009). Ces contaminations ne sont pas sans conséquence pour l'écosystème. Dans le Parc National des Cévennes, où plusieurs cours d'eau sont contaminés par d'anciennes mines, des truites présentent des niveaux de cadmium et de zinc environ trois fois supérieurs à ceux des truites de consommation et la signature isotopique du plomb confirme l'exposition aux drainages de déchets miniers et métallurgiques (Monna et al. 2011). Sur l'un des sites étudiés, 60% des truites excédaient les normes de consommation fixées par l'Union Européenne (Monna et al. 2011). De même, Culioli et al. (2009) ont observé en Corse des concentrations élevées en arsenic dissous (de 43 à 2331  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) associées à une contamination en arsenic dans les truites en aval d'un ancien site minier. Enfin, les rivières du bassin de la Gironde (Isle, Dordogne, Riou Mort, Lot, Garonne) ont fait l'objet de nombreuses études relatives à la dynamique des métaux et métalloïdes et aux processus biogéochimiques qui affectent leur devenir dans le milieu aquatique (Schäfer & Blanc 2002; Audry et al. 2004a, 2004b, 2005, 2006, 2010; Masson et al. 2006, 2007; Schäfer et al. 2006; Coynel et al. 2007a, 2007b; Grosbois et al. 2007, 2009, 2011). Dans ce système, l'activité minière passée constitue la principale source des métaux et métalloïdes. Ces contaminations ont des conséquences environnementales et économiques importantes : à titre d'exemple, la production d'huîtres et de moules est interdite dans l'estuaire de la Gironde du fait de la concentration élevée en cadmium et elle est menacée dans certains parcs ostréicoles du littoral situés à proximité de l'estuaire (Audry et al. 2004a).

## 2. Caractéristiques des contaminations d'origine minière

### 2.1. Sources et mécanismes de contamination

Les sources de métaux et métalloïdes dans les rivières en contexte minier sont multiples (Figure 2), elles incluent des sources primaires : déchets miniers, drainages de mine (galeries souterraines et mines à ciel ouvert) et des sources secondaires : sols pollués, sédiments contaminés stockés dans le lit des rivières, dans les réservoirs et les lacs ou dans les plaines d'inondation (Moore & Luoma 1990; Hudson-Edwards 2003).

*2.1.a. Déchets miniers*

L'activité minière génère une grande quantité de déchets ; pour une tonne de minerai extrait, entre 1 et 10<sup>6</sup> tonnes de déchets sont produites. L'activité minière mobilise ainsi chaque année plusieurs milliards de tonnes de roches, une quantité comparable au matériel mobilisé par l'ensemble des processus géologiques (Schwarzenbach et al. 2010; Hudson-Edwards et al. 2011).

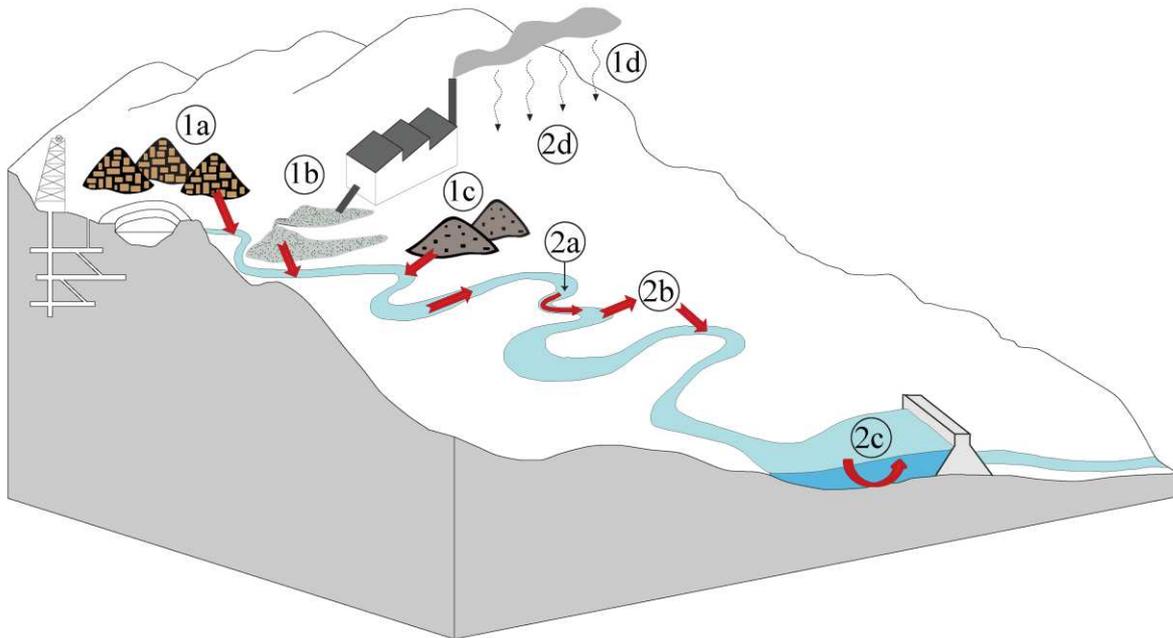
La plupart des minerais de métaux exploités sont sous forme de sulfures (e.g. sphalérite ZnS, chalcocite Cu<sub>2</sub>S, galène PbS, stibine Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>,...) et sont associés à d'autres minéraux sulfurés tels que la pyrite (FeS<sub>2</sub>) ou l'arsénopyrite (FeAsS). Les déchets issus de leur exploitation sont donc riches en sulfures qui contiennent des métaux et métalloïdes tels que As, Cd, Co, Cu, Hg, Mo, Pb, Sb, Se, Sn, Te et Zn (Banks et al. 1997). Les déchets issus de l'exploitation houillère contiennent également des minéraux sulfurés, en effet, les gisements de charbon contiennent entre 1 et 20% de sulfures de fer (Johnson & Hallberg 2005).

Les opérations d'extraction et de traitement de minerais métalliques produisent à chaque étape des déchets de différents types qui sont entreposés à proximité du lieu d'exploitation. Les différents déchets solides incluent les roches stériles, les résidus de traitement du minerai et les déchets de fonderie (Moore & Luoma 1990; Macklin et al. 2006) :

- les roches stériles sont les roches qui sont excavées pour atteindre les zones minéralisées ou qui sont trop pauvres en minerais d'intérêt pour être économiquement exploitables. Ces déchets sont généralement très volumineux mais sont les moins concentrés en métaux. Ils sont composés des minéraux caractéristiques de la roche encaissante et de la gangue et peuvent néanmoins contenir des sulfures,

- les résidus de traitement du minerai sont les rejets des usines où le minerai est broyé et où les minéraux d'intérêt sont concentrés par des techniques physiques (gravimétrie, flottation) ou chimiques (lixiviation). Les déchets produits sont constitués de particules fines (limons et sables fins). Ils peuvent contenir des produits chimiques utilisés lors du traitement (composés organiques, cyanure, acide) et sont généralement riches en minéraux sulfurés auxquels sont associés les métaux et métalloïdes. Ces déchets sont souvent stockés dans des bassins ou dans des vallées et sont stabilisés par des digues,

- les résidus de fonderie sont très concentrés en métaux et métalloïdes, ils contiennent généralement des minéraux sulfurés résiduels, des oxydes et des minéraux silicatés (Piatak et al. 2004; Audry et al. 2010).



**Sources primaires :**

- 1a : Stériles miniers
- 1b : Résidus de traitement du minerai
- 1c : Résidus de fonderie
- 1d : Rejets atmosphériques de fonderie

**Réservoirs impactés et sources secondaires :**

- 2a : Sédiments de lit de rivière
- 2b : Plaines d'inondation
- 2c : Sédiments de réservoir/lac
- 2d : Sols contaminés par les retombées atmosphériques

➔ Transfert des particules contaminées

Figure 2 : Contamination des eaux de surface résultant de l'activité minière à grande échelle (modifié à partir de Moore & Luoma 1990)

Ces différents déchets constituent la principale source de contamination pour les milieux aquatiques en aval des sites miniers. Dans le passé, les résidus de traitement pouvaient être directement rejetés dans les cours d'eau. Cette pratique est peu répandue de nos jours mais elle a encore lieu dans certains pays à défaut de réglementation environnementale sur la gestion des déchets miniers (Hudson-Edwards et al. 2001; Hudson-Edwards 2003; Macklin et al. 2006; Serfor-Armah et al. 2006). Par ailleurs, en l'absence de stabilisation des déchets miniers, l'érosion par les eaux de ruissellement constitue une source importante de particules contaminées pour les rivières. Même lorsque les déchets sont stabilisés par la mise en place d'une couverture (éventuellement végétalisée), la dispersion des métaux et métalloïdes subsiste, notamment via le phénomène de drainage minier acide. Les métaux et

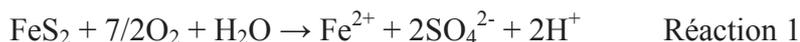
métalloïdes sont donc transportés vers l'hydrosystème aval sous forme dissoute et particulaire (Moore & Luoma 1990; Hudson-Edwards 2003; Macklin et al. 2006).

### 2.1.b. Drainages miniers acides

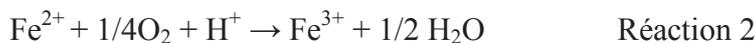
L'oxydation des sulfures, conséquence de leur exposition à l'oxygène et à l'eau par l'activité minière, conduit à la production d'eaux acides, riches en sulfates, en métaux (Al, Cd, Cu, Fe, Pb, Tl, Zn,...) et métalloïdes (As, Sb). Ce phénomène, qualifié de Drainage Minier Acide (DMA), peut se produire au fond des mines à ciel ouvert, dans les galeries souterraines et principalement dans les stockages de déchets miniers. A titre d'exemple, sur le bassin versant des Gardons, la source du ruisseau du Reigous qui émerge à la base de la digue à déchets de la mine de Pb-Zn de Carnoulès présente un pH compris entre 2 et 3 et des concentrations extrêmes en sulfates (2 à 7,7 g/L), Fe (0,5 à 1 g/L), As (50 à 350 mg/L), Tl (26 à 534 µg/L) mais aussi en Al, Cd, Pb et Zn (Casiot et al. 2009, 2011).

Les processus biogéochimiques conduisant à la formation des DMA ont été largement décrits dans la littérature (Singer & Stumm 1970; Evangelou & Zhang 1995; Banks et al. 1997; Johnson & Hallberg 2003; Akcil & Koldas 2006; Blodau 2006). De nombreux sulfures peuvent conduire à la génération de DMA (Banks et al. 1997) mais le processus de formation est habituellement détaillé pour la pyrite, sulfure le plus abondant, et peut se résumer par les réactions 1 à 4 :

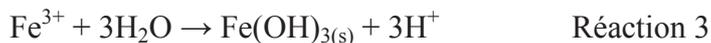
- Oxydation de la pyrite par l'oxygène en milieu aqueux :



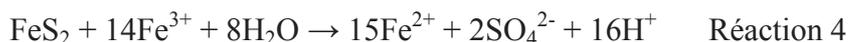
- Oxydation du fer ferreux Fe(II) par l'oxygène :



- Hydrolyse et précipitation de Fe(III) :



- Oxydation de la pyrite par le fer ferrique Fe(III) :



La première réaction impliquée dans la production de DMA est l'oxydation de la pyrite par l'oxygène (réaction 1), la production d'ions  $\text{H}^+$  va diminuer le pH en l'absence de neutralisation. Le Fe(II) produit lors de la réaction 1 est ensuite oxydé par l'oxygène en

Fe(III) (réaction 2), la vitesse de cette réaction dépend des conditions du milieu (pH, concentration en O<sub>2</sub> et activité bactérienne). En effet, la réaction 2 est rapide pour un pH supérieur à 4 et peut se produire avec ou sans catalyse, alors que pour un pH inférieur à 4, l'oxydation abiotique du Fe(II) est très lente et la réaction nécessite l'intervention de micro-organismes. Le Fe(III) est ensuite hydrolysé selon la réaction 3 ce qui génère de l'acidité et conduit à la précipitation de Fe(III) du fait de sa faible solubilité. Le Fe(III) qui reste en solution peut jouer le rôle d'oxydant par rapport à la pyrite (réaction 4), cette réaction permet au phénomène de s'auto-entretenir. La réaction 2 est l'étape limitante du processus de formation des DMA puisqu'elle conditionne la disponibilité du Fe(III) (Singer & Stumm 1970; Akcil & Koldas 2006).

La production des DMA dépend de plusieurs paramètres tels que la minéralogie du déchet (abondance et type de sulfures, présence de carbonates), la distribution granulométrique des déchets, la surface minérale exposée des sulfures, la disponibilité et la concentration des réactifs (e.g. O<sub>2</sub>, Fe(III)) et l'activité microbienne (catalyse des réactions 1 et 3) (Salomons 1995; Hudson-Edwards 2003; Akcil & Koldas 2006; Byrne et al. 2012).

Les eaux acides des DMA sont progressivement neutralisées par mélange avec des eaux neutres ou par dissolution de minéraux carbonatés (ou dans une moindre mesure de minéraux silicatés e.g. feldspath, argiles). Cette augmentation de pH réduit la solubilité des métaux et conduit à la précipitation de minéraux secondaires plus ou moins cristallisés, principalement des oxyhydroxydes et des oxyhydroxysulfates de Fe, Al et Mn. Ces phases précipitent sous forme de particules isolées ou à la surface d'autres particules (e.g. quartz, argiles) (Hudson-Edwards 2003). La nature de la phase minérale de fer qui précipite dépend des conditions physicochimiques du milieu (pH, conditions redox, concentrations en métaux, en sulfates,...). A des pH inférieurs à 3, de la jarosite (MFe<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>, et M = K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> ou H<sup>+</sup>) peut se former, lorsque le pH augmente, de la schwertmannite (Fe<sub>8</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>8-2x</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>, x ≤ 1), de la ferrihydrite (Fe<sub>5</sub>HO<sub>8</sub>,4H<sub>2</sub>O) ou de la goethite (FeOOH) précipitent (Bigham et al. 1996; Jönsson et al. 2006). Ces phases piègent les métaux et métalloïdes par coprécipitation et adsorption, ainsi une atténuation des concentrations dissoutes est observée dans les DMA lors de leur neutralisation (Balistrieri et al. 2007). Ces précipités riches en fer recouvrent le fond des cours d'eau affectés, ils constituent une source de contamination pour l'hydrosystème aval. En effet, ils peuvent être transportés en période de hautes eaux mais aussi libérer les métaux et métalloïdes vers la phase dissoute dans certaines conditions qui seront détaillées dans la partie 3.3.

Par ailleurs, l'évaporation des DMA en période sèche peut conduire à la formation d'efflorescences de sulfates métalliques à la surface des déchets miniers et dans les galeries souterraines. Ces minéraux solubles constituent un piège pour les métaux et métalloïdes jusqu'à leur dissolution lors des premiers événements pluvieux qui suivent la saison sèche (Nordstrom 2011a).

Les drainages miniers neutres voire basiques sont également nombreux, ils présentent généralement des concentrations en métaux et métalloïdes dissous plus faibles que les DMA (Byrne et al. 2012). Toutefois, ils peuvent présenter des concentrations dissoutes élevées en As, Sb, Mo, U et F (Nordstrom 2011a) et contiennent des particules riches en métaux et métalloïdes susceptibles d'être transportées vers l'hydrosystème aval.

### *2.1.c. Contaminations accidentelles*

Outre ces contaminations chroniques, de nombreux cas de pollutions accidentelles suite à des ruptures de digues à résidus miniers ont eu des conséquences environnementales, humaines et économiques parfois très importantes. Ces accidents conduisent à l'introduction soudaine de grandes quantités d'eau contaminée parfois acide et de particules chargées en métaux et métalloïdes dans la rivière et sa plaine d'inondation. Depuis 1970, au moins 70 cas majeurs de ruptures de digue à résidus miniers ont été recensés dans le monde ayant entraîné la perte de plus de 1000 vies humaines (Hudson-Edwards et al. 2011). Un cas emblématique de ces pollutions est l'accident d'Aznalcollar en Espagne. En 1998, suite à la rupture de la digue retenant les résidus d'une mine de pyrite, près de 5 millions de mètres cubes d'eau acide (pH~3) et de résidus miniers riches en pyrite, en métaux et métalloïdes ont été déversés dans les rivières Agrio et Guadiamar et leur plaine d'inondation, contaminant ainsi une zone d'environ 40 km<sup>2</sup> en bordure d'une réserve naturelle, le parc national de Doñana. Les conséquences écologiques immédiates ont été très importantes (Grimalt et al. 1999) et malgré les efforts de remédiation entrepris, cette vallée restait fortement polluée par les métaux et métalloïdes quatre ans après l'accident (Kraus & Wiegand 2006). Par comparaison, les ruptures de digues de janvier et mars 2000 dans la région de Maramureș en Roumanie ont été de plus faible intensité, elles ont conduit au déversement de 200 000 m<sup>3</sup> d'eau contaminée et de 40 000 t de déchets miniers dans deux affluents de la rivière Tisa, un affluent majeur du Danube. La pollution par le cyanure, les métaux et les métalloïdes provoquée par ces accidents a eu pour conséquence une mort massive de poissons dans la rivière Tisa et dans le

Danube affectant ainsi plusieurs pays, la Roumanie, la Hongrie, la Serbie et la Bulgarie (Macklin et al. 2003).

L'impact à long terme de ces accidents sur les rivières reste difficile à déterminer et à dissocier de l'impact des contaminations minières chroniques (Macklin et al. 2003, 2006).

#### *2.1.d. Remobilisation de sédiments contaminés*

Pendant et après la période d'exploitation, les particules contaminées sont dispersées par transfert hydrique depuis les sites miniers vers le bassin aval. Elles sont transportées principalement en période de hautes eaux et peuvent sédimenter en aval dans le lit de la rivière, la plaine d'inondation, les réservoirs et lacs où elles sont stockées temporairement. Ces sédiments constituent alors une source secondaire de contamination.

## 2.2. Niveaux de contamination

Le Tableau 2 présente une synthèse des concentrations en métaux (Cd, Cu, Hg, Pb et Zn) et en métalloïdes (As, Sb) en phase dissoute, dans les matières en suspension et les sédiments de plusieurs rivières impactées par l'activité minière ainsi que dans le Rhône qui reçoit les eaux du bassin des Gardons. Les moyennes mondiales sont données à titre indicatif.

**Tableau 2 : Concentrations en métaux (Cd, Cu, Hg, Pb, Zn) et métalloïdes (As, Sb) dans la phase dissoute, les matières en suspension (MES) et les sédiments de divers cours d'eau impactés par une activité minière (exploitation de métaux) ainsi que dans le Rhône qui reçoit les eaux du bassin des Gardons. Les études présentant des données multi-élémentaires pour des bassins versants miniers de taille moyenne à grande ont été privilégiées, dans la mesure du possible les gammes de concentrations correspondent à la variabilité entre les sites de l'aval des mines à l'aval du bassin ; à titre de comparaison, quelques données sur de petits cours d'eau impactés par des DMA ont été reportées.**

Rivière	Surface du bassin versant (km <sup>2</sup> ) ou longueur de rivière (km)	Type d'échantillon	As		Cd		Cu		Hg		Pb		Sb		Zn		pH		Références
			Min-Max	Moy.	Min-Max	Moy.	Min-Max	Moy.	Min-Max	Moy.	Min-Max	Moy.	Min-Max	Moy.	Min-Max	Moy.	Min-Max	Moy.	
<i>Europe</i>																			
Reigous (France)	1,5 km	Phase dissoute (µg/L)	16-14000	1000	9-90	50	1-400	130	-	-	0,4-1310	630	-	-	3000-17000	9000	2,8-8,4	5	Casiot et al. (2009)
Amous (France)	20 km <sup>2</sup>	Phase dissoute (µg/L)	5-130	30	0,08-2,3	1,1	0,4-4,9	1,3	-	-	0,1-15	2	-	-	17-270	110	6,5-8,8	7,9	Casiot et al. (2009)
Rhône (France)	98 800 km <sup>2</sup>	Phase dissoute (µg/L)	1,2-4,7	1,9	-	-	1,0-4,8	2,1	-	-	0,02-0,4	0,1	0,2-0,7	0,3	0,7-8,4	2,7	7,5-8,3	7,9	Ollivier et al. (2011)
		MES (mg/kg)	-	-	0,3-1,1	0,6	26-142	52	-	-	22-109	47,2	0,8-5,0	2,0	107-336	188			
Riou Mort (France)	180 km <sup>2</sup>	Phase dissoute (µg/L ou ng/L)	-	-	5,8-34	17	1,8-4,7	2,9	0,1-4,6	1,6	0,1-0,4	0,2	-	-	345-2656	1193	6,8-8,1	-	Audry (2003) ; Schafer et al. (2006) pour Hg
		MES (mg/kg)	-	-	65-912	339	96-306	184	0,1-3,0	0,7	107-591	285	-	-	4650-33241	20322			
Lot (France)	11 840 km <sup>2</sup>	Phase dissoute (µg/L ou ng/L)	-	-	0,01-0,3	0,1	0,7-1,3	0,9	0,4-3,2	1,0	0,05-0,3	0,1	-	-	3,1-17	8,3	6,7-7,9	-	Audry (2003) ; Schafer et al. (2006) pour Hg ; Coynel et al. (2007a) pour As et Sb
		MES (mg/kg)	51-95	-	0,3-38	17	10-90	48	0,2-1,7	0,5	14-272	137	2,7-18	-	52-2656	1020			
Isle (France)	6600 km <sup>2</sup>	Phase dissoute (µg/L)	1,0-35	-	<0,002-0,22	-	0,65-8,2	-	-	-	0,01-2,8	-	0,4-1,1	-	0,5-27	-	6,1-8,6	-	Grosbois et al. (2009) ; Masson et al. (2006, 2007)
		MES (mg/kg)	18-109	43	0,8-12	4,4	23-875	122	-	-	32-338	129	-	-	180-2270	934			
Garonne (France)	57 500 km <sup>2</sup>	Phase dissoute (µg/L ou ng/L)	1,0-6,0	2,1	0,02-0,03	0,03	0,8-1,4	1,1	0,2-2,6	0,9	0,04-0,2	0,1	-	-	2,0-3,7	2,7	7,1-7,9	-	Audry (2003) ; Schafer et al. (2006) pour Hg ; Masson et al. (2007) pour As
		MES (mg/kg)	17-70	27	0,9-5,3	2,2	30-44	36	0,07-0,8	0,2	34-97	60	-	-	219-457	303			
Odra River (République Tchèque)	136 528 km <sup>2</sup>	Phase dissoute (µg/L)	0,1-8,8	1,9	0,002-1,1	0,1	0,1-245	4,2	-	-	<dl-11	1,2	-	-	1,3-202	32	-	-	
		MES (mg/kg)	2,0-302	56	0,9-39,8	8,5	4,3-399	100	-	-	9,4-1614	138	-	-	111-31369	2027	-	-	Rybicka et al. (2005)
		Sédiments (mg/kg; <20µm)	6,4-192	63	1,2-22	9,7	34-298	131	0,7-9,4	2,2	29-427	153	-	-	78-3113	1226	-	-	
Avoca River (Irlande)	652 km <sup>2</sup>	Phase dissoute (µg/L)	0-0,03	-	<dl-0,6	-	3-60	-	-	-	-	-	-	-	170-640	-	5,8-8,4	-	Gray (1998)
		Sédiments (mg/kg; <2mm)	-	-	-	-	358-904	-	-	-	170-463	-	-	-	358-904	-	-	-	-
Tees River (Angleterre)	1906 km <sup>2</sup>	Phase dissoute (µg/L)	-	-	0,02-0,10	-	0,5-10	-	-	-	0,05-0,8	-	-	-	0,7-14	-	-	-	Laslett (1995)
		MES (mg/kg)	-	-	0,6-5,4	-	61-140	-	-	-	110-320	-	-	-	190-1100	-	-	-	Laslett (1995)
		Sédiments (mg/kg; <2mm)	-	-	1,0-6,0	-	20-77	37	-	-	522-6880	2170	-	-	404-1920	836	-	-	Hudson-Edwards et al. (1997)
Somes River (Roumanie)	130 km	Sédiments (mg/kg; <63µm)	-	37	-	9	-	220	-	-	-	97	-	-	1200	-	-	-	Bird et al. (2003)
Tisa River (Roumanie)	597 km	Sédiments (mg/kg; <63µm)	-	18	-	1,3	-	54	-	-	-	38	-	-	200	-	-	-	Bird et al. (2003)
Odiel (Espagne)	2300 km <sup>2</sup>	Phase dissoute (µg/L)	<dl-3217	441	16-1209	251	370-70400	13800	-	-	<dl-988	195	<dl-303	28	2160-466000	110000	2,2-5,3	3,2	Sarmiento et al. (2009)
		Sédiments (mg/kg; <2mm)	230-790	-	1,6-5,0	-	350-2090	-	-	-	190-1320	-	-	-	100-240	-	-	-	-
Tinto (Espagne)	720 km <sup>2</sup>	Phase dissoute (µg/L)	<dl-13	1975	<dl-2913	544	370-229000	49100	-	-	20-2719	527	<dl-1847	245	701-215000	69600	1,5-3,1	2,4	Sarmiento et al. (2009)
		Sédiments (mg/kg; <2mm)	250-3090	-	<1-23	-	180-2650	-	-	-	320-1650	-	-	-	60-6730	-	-	-	-
Tamar River (Angleterre)	1700 km <sup>2</sup>	Phase dissoute (µg/L)	2,1-9,9	-	<ld	-	4,6-62	-	-	<0,5	-	-	-	3,1-28	-	6,1-8,2	-	-	Mighanetara et al. (2009)
Carnon River (Angleterre)	~3 km	Phase dissoute (µg/L)	-	-	1-22	8	20-1300	667	-	-	0-22	5	<ld-2	<ld	120-23000	7365	3,3-7,6	4,7	Neal et al. (2005)
Rheidol River (Pays de Galle)	~16 km	Phase dissoute (µg/L)	-	-	<1,0	-	-	-	-	5,5-9,5	-	-	-	80-171	-	5,5-6,4	-	-	Fuge et al. (1991)
Ystwyth (Pays de Galle)	~7.5 km	Phase dissoute (µg/L)	-	-	1,3	-	-	-	-	-	-	-	-	168	-	4,6	-	-	Fuge et al. (1991)

**Tableau 2 (suite)**

Rivière	Surface du bassin versant (km <sup>2</sup> ) ou longueur de rivière (km)	Type d'échantillon	As		Cd		Cu		Hg		Pb		Sb		Zn		pH		Références	
			Min-Max	Moy.	Min-Max	Moy.	Min-Max	Moy.	Min-Max	Moy.	Min-Max	Moy.	Min-Max	Moy.	Min-Max	Moy.	Min-Max	Moy.		
<i>Amérique du Sud</i>																				
Elqui River (Chili)	9800 km <sup>2</sup>	Phase dissoute (µg/L)	6,0±3,8	-	-	-	51±25	-	-	-	-	-	-	-	19±13	-	8,2±0,1	-	Dittmar (2004)	
		Sédiments (mg/kg; <63µm)	6-347	141	0,3-4,4	1,6	32-4230	1900	0,04-0,2	0,1	15-101	40	1-4	2,8	125-1630	522	-	-	Oyarzun et al. (2012)	
Rio Pilcomayo (Bolivie)	98 100 km <sup>2</sup>	Phase dissoute (µg/L)	30	-	<10	-	<20	-	-	-	25	-	4,2	-	16	-	8,8	-	Hudson-Edwards et al. (2001)	
		Sédiments (mg/kg; <2mm)	5-37	18	<0,5-1	<0,5	11-37	20	0,01-0,02	0,01	10-33	18	<0,5	-	65-270	130	-	-		
<i>Australie</i>																				
Dee River (Australie)	~20 km	Phase dissoute (µg/L)	60-45030				<ld-600				10-10400		2,7-6,2		-		Edraki et al. (2005)			
Leichhardt River	1113 km <sup>2</sup>	Phase dissoute (µg/L)	-	-	-	-	1,8-27	11,2	-	-	<1-16	4,9	-	-	1,7-470	97	-	-	Taylor et al. (2009)	
		Sédiments (mg/kg; <2mm)	-	-	-	-	159±16	-	-	-	36±18	-	-	-	-	86±24	-	-	Taylor et Hudson-Edwards (2008)	
<i>Amérique du Nord</i>																				
Boulder Creek (USA)	7 km	Phase dissoute (µg/L)	<42	-	23-46	-	1020-3070	-	-	-	<32	-	-	-	3140-7190	-	2,9-3,2	-	Keith et al. (2001)	
Blackfoot River (USA)	215 km	Phase dissoute (µg/L)	<0,2-2,3	-	<0,5-2,6	-	<0,8-4	-	-	-	<6	-	-	-	<0,2-762	-	7,3-8,8	-	Nagorski et al. (2002)	
		Sédiments (mg/kg; <63µm)	8,2-550	-	<1-115	-	170-2200	-	-	-	86-8700	-	-	-	33-17000	-	-	-		
Spokane River (USA)	15 590 km <sup>2</sup>	Sédiments (mg/kg; <2mm)	7,1-22	15	0,2-6,4	2,8	9-45	22	0,01-0,1	0,05	14-180	63	1,1-2,7	1,8	120-1200	580	-	-	Grosbois et al. (2001)	
Moyennes mondiales		Phase dissoute (µg/L)	0,62		0,08		1,48		-		0,079		0,07		0,6		-		Gaillardet et al. (2003)	
		MES (mg/kg)	36,3		1,55		75,9		-		61,1		2,19		208		-		Viers et al. (2009)	
		Croûte continentale supérieure	1,5		0,098		25		0,056		20		0,2		71		-		Taylor et McLennan 1995 ; Wedepohl (1995) pour Hg	

<dl : inférieur à la limite de détection

Cette synthèse reflète la grande variabilité de degré de contamination observée dans les rivières impactées par l'activité minière. Les concentrations en phase dissoute sont les plus élevées dans les cours d'eau acides, il s'agit généralement de petits cours d'eau (e.g. Reigous, Carnon River, Dee River, Boulder Creek,...) à l'exception du Rio Tinto et de l'Odiel (Espagne) qui drainent la ceinture de pyrite Sud-Ibérique et qui sont acides sur une majeure partie de leur parcours. Les concentrations peuvent varier de plusieurs ordres de grandeur d'un cours d'eau à l'autre et au sein d'une même rivière. A titre d'exemple, dans la rivière Leichhardt en Australie, les concentrations en Zn dissous sont comprises entre 1,7 et 470  $\mu\text{g.L}^{-1}$  soit entre 2,8 à 783 fois plus élevées que la moyenne mondiale. Dans les matières en suspension de l'ensemble des cours d'eau reportés dans cette synthèse, les concentrations en Pb, par exemple, vont de 9,4 à 1614  $\text{mg.kg}^{-1}$  alors que la moyenne mondiale est de 61,1  $\text{mg.kg}^{-1}$ , témoignant encore de l'extrême dispersion des valeurs. Les concentrations peuvent également varier fortement d'un élément à l'autre pour un même cours d'eau. Sur le bassin versant des Gardons, la rivière Amous qui reçoit le DMA issu de la digue à résidus miniers de l'ancienne mine de Pb-Zn de Carnoulès présente des concentrations en Cd, Pb, As et Zn dissous respectivement 14, 25, 48 et 183 fois supérieures aux moyennes mondiales.

### 2.3. Devenir des métaux et métalloïdes en aval des sites miniers

La dilution qui s'opère en aval des zones minières contribue fortement à la diminution des concentrations en phase dissoute et particulaire. Pour la contamination en phase particulaire, ce comportement s'explique principalement par des processus physiques tels que la dilution par des sédiments non contaminés, le tri hydraulique en fonction de la taille, de la forme et de la densité des particules, l'abrasion des particules contaminées et leur stockage dans le lit de la rivière, la plaine d'inondation et les réservoirs. Des processus biogéochimiques affectent également les concentrations en métaux et métalloïdes en aval des mines et leur distribution au sein des différentes phases : ceux-ci incluent les réactions d'adsorption/désorption et de dissolution/précipitation, les changements de minéralogie des phases auxquelles sont associés les métaux et du pourcentage de métaux dans les minéraux néoformés et enfin, le prélèvement par l'activité biologique (Hudson-Edwards 2003; Byrne et al. 2012). Une déviation de cette tendance de diminution des concentrations vers l'aval est liée à la présence d'autres sources de contamination comme par exemple l'introduction de sédiments contaminés depuis les berges ou par d'autres affluents (Hudson-Edwards 2003).

Malgré ces processus naturels d'atténuation, l'influence des contaminations minières ne se limite pas au voisinage des sites miniers, elle peut s'étendre à plusieurs centaines de kilomètres (Moore & Luoma 1990; Audry et al. 2004a; Miller et al. 2004, 2007). Par exemple, les sédiments de la Clark Fork River (Etats-Unis) prélevés 380 km en aval des anciens sites miniers sont au moins dix fois plus enrichis en métaux que des sédiments de référence non contaminés (Moore & Luoma 1990). La décroissance de la contamination des sédiments de cette rivière peut être modélisée par une loi exponentielle simple si elle est observée à grande échelle (~400 km de rivière), toutefois, les variations de la contamination sont plus complexes à l'échelle de la dizaine de kilomètres en relation avec l'apport de métaux particuliers par érosion des berges contaminées (Axtmann & Luoma 1991). Dans le cas du système fluvial Riou Mort-Lot-Garonne (France), le suivi régulier des concentrations en métaux et métalloïdes en phases dissoute et particulaire au cours de deux années a montré que le Riou-Mort qui est impacté par les résidus d'une ancienne fonderie de Zn et qui présente des concentrations extrêmes en cadmium et zinc (Tableau 2), contribue au minimum pour 47% (Cd) et 22% (Zn) aux apports totaux de ces éléments à la Garonne alors qu'il représente moins de 1% du débit de ce fleuve (Audry et al. 2004a).

Une particularité des contaminations d'origine minière est qu'elles peuvent perdurer très longtemps après la fin de l'activité. En effet, les DMA peuvent avoir une durée de vie de plusieurs dizaines à centaines d'années (Young 1997; Demchak et al. 2004; Blodau 2006). De même, l'érosion des déchets et la remobilisation de sédiments contaminés stockés dans la plaine d'inondation ou les réservoirs continuent d'introduire dans les rivières des particules contaminées longtemps après la fermeture des sites miniers (Swennen et al. 1994; Macklin et al. 1997; MacKenzie & Pulford 2002; Dennis et al. 2003; Coynel et al. 2007a; Byrne et al. 2012). Par exemple, aux Etats-Unis, Marron (1992) a montré qu'environ 13% des résidus de traitement qui avaient été déversés pendant près de 100 ans dans un petit cours d'eau ont été stockés dans la plaine d'inondation soit 14,3 t de sédiments contaminés potentiellement remobilisables. Des travaux de modélisation de la contamination d'une rivière impactée par une activité minière passée ont montré que 70% des sédiments contaminés introduits pendant l'exploitation avaient un temps de résidence dans la rivière supérieur à 200 ans (Coulthard & Macklin 2003). Ainsi, dans de nombreux anciens bassins versants miniers, les plaines d'inondation et les réservoirs contaminés constituent des sources diffuses majeures de contamination (Macklin & Klimek 1992; Macklin et al. 1997; Hudson-Edwards et al. 2001;

Coulthard & Macklin 2003; Dennis et al. 2003; Hudson-Edwards 2003; Audry et al. 2004a; Žák et al. 2009; Byrne et al. 2012).

#### 2.4. Enregistrement des contaminations minières dans les archives sédimentaires

Les enregistrements sédimentaires permettent de reconstituer l'histoire géochimique d'une rivière. Plusieurs études ont ainsi utilisé des archives sédimentaires de lacs, de réservoirs, de plaines d'inondation ou d'estuaires pour reconstituer un historique de la contamination de bassins versants de grands fleuves comme la Seine (Meybeck et al. 2007; Le Cloarec et al. 2011; Ayrault et al. 2012), la Loire (Grosbois et al. 2012), le Rhône (Miralles et al. 2004; Ferrand et al. 2012), le Rhin, le Danube et la Volga (Winkels et al. 1998; Gocht et al. 2001), ou le Mississippi (Santschi et al. 2001). Ces approches ont aussi été utilisées pour des bassins versants impactés par l'activité minière (Macklin & Klimek 1992; Swennen et al. 1994; Hudson-Edwards et al. 1999a; Leblanc et al. 2000; Monna et al. 2000; Müller et al. 2000; Audry et al. 2004b; Thorndycraft et al. 2004; Žák et al. 2009).

Certaines archives sédimentaires permettent de retracer l'histoire de la contamination sur de longues périodes (Hudson-Edwards et al. 1999a; Leblanc et al. 2000; Monna et al. 2000; Thorndycraft et al. 2004; Pompeani et al. 2013). Par exemple, Thorndycraft et al. (2004) ont mis en évidence grâce à l'étude de terrasses alluviales, une contamination due à l'exploitation de l'étain dès les 4<sup>ème</sup> et 7<sup>ème</sup> siècles puis au 13<sup>ème</sup> siècle dans la région du Dartmoor (SW, Angleterre). De même, aux Etats-Unis, un enrichissement en plomb dans des sédiments lacustres datant d'environ 8000 et 7000 ans a été attribué à l'extraction du cuivre active à cette époque (Pompeani et al. 2013). Pour des périodes plus récentes, les archives sédimentaires permettent de comparer les niveaux de contamination avant, pendant et après l'exploitation minière moderne. Une diminution du niveau de contamination en métaux et métalloïdes en réponse à des efforts de remédiation a été mise en évidence dans plusieurs rivières (Gao & Bradshaw 1995; Audry et al. 2004b). Toutefois, la concentration en métaux et métalloïdes reste généralement plus élevée que le niveau antérieur à l'activité minière en lien avec la persistance des sources de contamination (Gao & Bradshaw 1995; Audry et al. 2004b).

Enfin, dans les études environnementales, il est nécessaire de définir la valeur du fond géochimique qui correspond au niveau de base des métaux et métalloïdes et qui dépend de la géologie du bassin versant (Grosbois et al. 2012). Cette référence est essentielle pour

distinguer la contribution des métaux d'origine anthropique par rapport aux métaux d'origine naturelle et pour fixer des objectifs de qualité des eaux pertinents (Helgen & Moore 1996). Le fond géochimique local est particulièrement délicat à définir dans les régions minéralisées qui ont été perturbées par les activités minières (Helgen & Moore 1996). L'utilisation d'une moyenne géologique globale (e.g. moyenne de la croûte continentale supérieure) comme référence peut conduire à des interprétations biaisées car le fond géochimique est souvent élevé dans ces zones (Müller et al. 2000; BRGM 2006; Grosbois et al. 2007; Tapia et al. 2012). Il peut toutefois être déterminé en utilisant des stations de référence situées dans le même contexte géologique en amont des sites miniers (Audry et al. 2004b; Grosbois et al. 2007; Baeza et al. 2010; Vasile & Vlădescu 2010) ou en utilisant les données d'enregistrements sédimentaires antérieures à l'exploitation minière (Monna et al. 2000; Aleksander-Kwaterczak & Helios-Rybicka 2009; Grosbois et al. 2012).

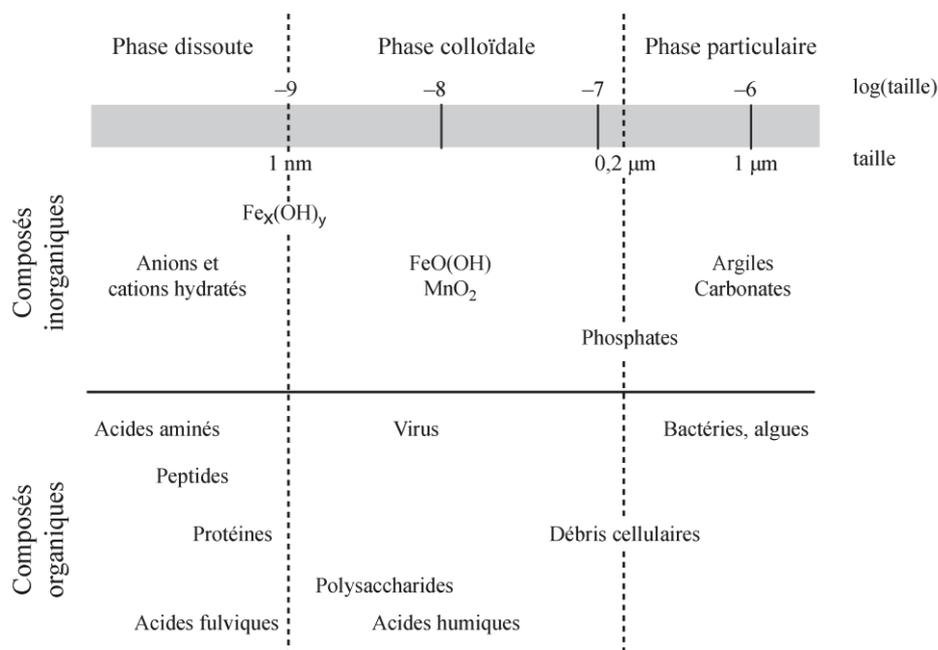
### 3. Spéciation et dynamique des métaux et métalloïdes dans les eaux de surface en contexte minier

De manière générale, le comportement des métaux et métalloïdes dans les rivières est complexe car il résulte de l'interaction entre des processus chimiques, physiques et biologiques. La distribution entre la phase dissoute et particulaire et la spéciation des métaux et métalloïdes dans chacune de ces phases contrôlent la dynamique, le transport et le devenir de ces éléments dans les rivières ainsi que leur biodisponibilité et leur toxicité. Les processus de base affectant les métaux et métalloïdes dans les eaux de rivières sont présentés de manière synthétique ci-dessous, le lecteur trouvera une analyse plus détaillée dans le chapitre de Gaillardet (2003) issu du livre « Surface and Ground Water, Weathering, and Soils: Treatise on Geochemistry, Volume 5 ». Outre ces concepts de base qui seront repris sommairement, l'accent sera mis sur les spécificités des cours d'eau impactés par l'activité minière.

#### 3.1. Distribution entre les phases dissoute, colloïdale et particulaire

Dans les rivières, les métaux et métalloïdes sont répartis entre les sédiments de fond et la colonne d'eau où ils sont sous forme dissoute ou associés aux matières en suspension (MES). Un échange dynamique existe entre les MES et les sédiments de fond. Il dépend principalement de la taille des particules et du débit du cours d'eau.

Dans la colonne d'eau, les métaux et métalloïdes sont distribués entre la phase dissoute et la phase particulaire (MES) : la distinction entre ces deux phases est opérationnellement définie par la taille des pores du filtre utilisé pour la filtration (généralement 0,22  $\mu\text{m}$  ou 0,45  $\mu\text{m}$ ). A l'interface entre ces phases, la fraction colloïdale est définie comme les particules dont le spectre de taille s'étend entre 1 nm et 0,22  $\mu\text{m}$ -0,45  $\mu\text{m}$  (Figure 3). Les colloïdes ont un comportement physico-chimique de solide et peuvent être de nature organique (principalement les substances humiques) ou inorganique (oxyhydroxydes de Fe, Al, Mn, argiles), les colloïdes organiques et inorganiques étant le plus souvent associés (Gaillardet et al. 2003).



**Figure 3 : Distribution des colloïdes organiques et inorganiques en fonction de la taille dans les systèmes aquatiques (Gaillardet et al. 2003, d'après Buffle et Van Leeuwen 1992)**

Dans les cours d'eau affectés par des DMA, les colloïdes sont principalement inorganiques et sont de nature identique aux minéraux secondaires caractéristiques de ces milieux (e.g. phases amorphes, oxyhydroxydes et oxyhydroxysulfates de Fe, Al et Mn) (Kimball et al. 1995; Schemel et al. 2000; Zanker et al. 2002; Carbone et al. 2013). Dans les DMA, les particules colloïdales peuvent être considérées comme un intermédiaire dans le processus de formation de précipités lors de la neutralisation des eaux acides (Zanker et al. 2002) ; elles piègent les métaux et métalloïdes par adsorption et/ou coprécipitation et peuvent contribuer de façon importante à leur transport (Schemel et al. 2000). Kimball et al. (1995) ont montré que la charge colloïdale diminue de moitié dans les 50 premiers kilomètres en aval des rejets miniers, du fait de la sédimentation des agrégats de colloïdes dans le lit de la rivière.

Dans certains cas, la phase colloïdale reste mineure par rapport aux phases dissoute et particulaire, comme dans le cas de la rivière Amous qui reçoit le DMA issu de la digue à résidus miniers de l'ancienne mine de Pb-Zn de Carnoulès et dont la phase colloïdale représente moins de 25% du total des métaux (Al, Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Tl, Zn) dans la fraction inférieure à 0,22  $\mu\text{m}$  (Casiot et al. 2009).

La distribution des métaux et métalloïdes entre les phases dissoute et particulaire dépend des réactions entre solide et solution de type précipitation/dissolution et réactions de surface (adsorption/désorption). Le pH est le paramètre majeur qui contrôle les réactions de surface mais elles sont aussi influencées par la force ionique, les conditions redox, la nature et la concentration des espèces en solution et l'activité biologique (Warren & Haack 2001; Gaillardet et al. 2003). La distribution des métaux et métalloïdes peut être décrite par un pourcentage d'élément associé à la phase dissoute et particulaire ou par un coefficient de distribution  $K_d$  (en  $\text{L.kg}^{-1}$ ). Le  $K_d$  est un paramètre opérationnel, défini comme le rapport entre la concentration d'un élément dans la phase particulaire (en  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ) et sa concentration en phase dissoute (en  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ). Une valeur de  $K_d$  élevée traduit une forte affinité de l'élément pour la phase particulaire.

Dans les DMA, le flux dissous représente une part importante du flux total (Olías et al. 2006; Nieto et al. 2007; Mighanetara et al. 2009). Toutefois, comme détaillé dans la partie 2.1.b, une atténuation naturelle des concentrations dissoutes est observée dans les DMA lors de leur neutralisation à la confluence avec des eaux de rivière de pH neutre (Balistrieri et al. 2007). A un pH proche de la neutralité, la distribution des métaux et métalloïdes favorise la phase particulaire à l'exception de certains éléments tels que As, Sb, Se et Tl (Foster & Charlesworth 1996; Filella et al. 2002; Gaillardet et al. 2003; Masson et al. 2007; Casiot et al. 2011; Ollivier et al. 2011). S'il est communément admis que plus de 90% des métaux sont transportés sous forme particulaire dans les rivières (Martin & Meybeck, 1979; Miller, 1997), cette valeur peut être réduite sur les premiers kilomètres en aval de rejet de DMA dans la rivière du fait des cinétiques de précipitation et d'adsorption de ces éléments sur les particules (Audry 2003; Helios Rybicka et al. 2005; Casiot et al. 2009). Par exemple, le Riou Mort présente des concentrations dissoutes élevées en Cd et Zn malgré un pH neutre (tableau 2). La distribution continue de s'équilibrer vers la phase particulaire dans le Lot en aval de la confluence avec le Riou Mort, ainsi, les coefficients de distribution  $K_d$  sont donc plus faibles dans le Riou Mort (Cd :  $10^{4,2}$ , Zn :  $10^{4,3}$ ) que dans le Lot (Cd :  $10^{5,4}$ , Zn :  $10^{5,1}$ ) (Audry 2003).

Dans le Lot, 90% du Cu, 93% de Cd et Zn et 99% du Pb sont transportés sous forme particulaire (Audry et al. 2004a).

### 3.2. Spéciation des métaux et métalloïdes

La spéciation des métaux et métalloïdes peut être définie comme la répartition d'un élément entre ses différentes formes chimiques dans un système donné (Templeton et al. 2000). Dans les rivières, on distingue la spéciation en phase dissoute (e.g. complexes formés avec des ligands, différents états d'oxydo-réduction) et en phase solide (nature de la phase porteuse et type d'association).

#### 3.2.a. Spéciation aqueuse

En phase dissoute, les métaux et métalloïdes peuvent être sous forme libre (ion hydraté) mais ils forment le plus souvent des complexes avec des ligands inorganiques ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) ou organiques (e.g. acides humiques) (Gaillardet et al. 2003). La formation de complexes avec un ligand peut entrer en compétition avec les réactions à la surface des solides et maintenir le métal en solution (Warren & Haack 2001; Gaillardet et al. 2003). De plus, certains métaux et métalloïdes existent à plusieurs degrés d'oxydation dans la nature (e.g. As, Cu, Cr, Fe, Hg, Mn, Sb, Se) et sont donc influencés par les conditions redox du milieu (Borch et al. 2010). Les principaux paramètres qui contrôlent la spéciation en phase dissoute dans les rivières sont le pH, les conditions redox, la composition en carbone organique ainsi que la concentration en éléments majeurs de l'eau (ligands) (Gaillardet et al. 2003).

Sur les premiers kilomètres en aval des rejets de DMA, les métaux et métalloïdes sont présents essentiellement sous forme libre qui représente la forme la plus toxique pour les organismes (Balistrieri et al. 2007, 2012; Casiot et al. 2009). De plus, les métaux et métalloïdes sensibles aux conditions redox du milieu sont libérés en solution sous une forme réduite lors de la dissolution des minéraux sulfurés et sont donc susceptibles d'être rapidement oxydés dans les rivières par voie biotique ou abiotique (Casiot et al. 2005; Sarmiento et al. 2009; Nordstrom 2011b). Ces éléments subiront d'éventuels changements de degré d'oxydation dans les zones de transition redox qui existent dans les cours d'eau i.e. sédiments de réservoir et lac, plaines d'inondation, interface eau souterraine-eau de surface (zone hyporhéique). Le degré d'oxydation des éléments conditionne leur réactivité par rapport aux phases minérales et donc leur mobilité dans les rivières ainsi que leur toxicité ; par

exemple, As(III) est plus toxique et s'adsorbe moins efficacement qu'As(V), inversement Cr(VI) est plus soluble et toxique que Cr(III) (Borch et al. 2010).

### 3.2.b. Spéciation solide

Dans les sédiments et les matières en suspension, la spéciation solide correspond à la nature des particules auxquelles sont associés les métaux et métalloïdes (e.g. oxyhydroxydes de Fe, Al ou Mn, sulfures, argiles, matière organique, carbonates,...) et au type d'association entre le métal et la particule (élément adsorbé à la surface de la particule ou inclus dans le réseau cristallin). Le transfert des métaux et métalloïdes depuis la phase particulaire (sédiments ou MES) vers la phase dissoute dépend de la spéciation solide (Tableau 3). Par exemple, les éléments présents dans le réseau cristallin sont moins réactifs que ceux adsorbés à la surface des solides. De plus, les oxydes de Fe et Mn sont susceptibles d'être dissous en conditions réductrices (e.g. diagénèse précoce) alors que les sulfures sont altérés en conditions oxydantes (e.g. crue, dragage) ce qui conduit à la libération des métaux et métalloïdes adsorbés ou coprécipités avec ces phases. Ils sont ensuite redistribués au sein de la phase particulaire ou transportés en phase dissoute. De ce fait, la spéciation solide renseigne sur le devenir des métaux et des métalloïdes dans les rivières.

**Tableau 3 : Mobilité et biodisponibilité des métaux en fonction de leur spéciation solide (Salomons 1995)**

Association métal-solide	Mobilité (niveau et condition)
Métaux échangeables et associés aux carbonates	Elevée. Un changement de pH ou de composition en élément majeur (e.g. environnement estuarien) peut libérer les métaux
Métaux associés aux oxyhydroxydes de Fe et Mn	Modérée. Un changement des conditions redox (conditions réductrices) peut libérer les métaux, mais si présence de soufre, des sulfures métalliques insolubles sont formés
Métaux associés à la matière organique	Modérée. Libération des métaux suite à la décomposition de la matière organique
Métaux associés aux sulfures	Modérée. Un changement des conditions redox (conditions oxydantes) peut libérer les métaux
Métaux présents dans le réseau cristallin	Faible. Libération des métaux suite à l'altération de la particule

Dans les rivières affectées par des contaminations d'origine minière, de nombreuses phases amorphes et de minéraux qui contiennent les métaux et métalloïdes dans leur réseau cristallin ont été mises en évidence grâce aux méthodes minéralogiques, il s'agit principalement de sulfures, d'oxydes, d'oxyhydroxydes, d'oxyhydroxysulfates mais aussi de carbonates, de phosphates, voire de métaux natifs (Hudson-Edwards 2003). D'autre part, les

métaux et métalloïdes sont adsorbés à la surface des particules. La fraction la plus fine du sédiment est la plus concentrée en métaux de par la surface spécifique et la capacité d'échange ionique élevées des particules fines (Horowitz & Elrick 1987; Owens et al. 2005). Ces particules fines incluent principalement les argiles, la matière organique et les oxyhydroxydes de Fe, Al et Mn (Hudson-Edwards 2003; Byrne et al. 2012).

De nombreuses études ont utilisé des méthodes d'extractions chimiques pour caractériser les associations entre les métaux et métalloïdes et les différentes fractions géochimiques du sédiment dans des rivières impactées par une activité minière. Une synthèse non exhaustive de ces études met en évidence le rôle particulièrement important de la fraction réductible (oxydes de Fe et Mn) dans le transport des métaux (Cd, Cu, Pb et Zn) et de l'arsenic en contexte minier (Tableau 4).

**Tableau 4 : Associations entre les métaux (Cd, Cu, Pb, Zn) et les métalloïdes (As, Sb) et les différentes fractions géochimiques du sédiment dans les rivières affectées par des contaminations d'origine minière obtenues par extractions chimiques (modifié à partir de Hudson-Edwards 2003)**

	Fraction échangeables et associés aux carbonates	Fraction réductible	Fraction oxydable	Fraction résiduelle
<b>As</b>		X <sup>1,13,20,21,24,33</sup>	X <sup>22,29,33</sup>	X <sup>18,20,22,24,29</sup>
<b>Cd</b>	X <sup>3,4,6,19,20,21,25,26,28,30,31</sup>	X <sup>1,3,4,16,17,18,31</sup>	X <sup>11,28,30</sup>	
<b>Cu</b>	X <sup>4,14,20,21,23,33</sup>	X <sup>1,2,4,8,20,21,23,30,33</sup>	X <sup>8,10,12,14,15,19,20,22,23,28,30,33</sup>	X <sup>4,6,10,15,19,20,22,23,28</sup>
<b>Pb</b>	X <sup>4,17,27,30</sup>	X <sup>1,4,5,6,9,11,12,16,17,18,20,23,26,27,30,33</sup>	X <sup>11,22,27,33</sup>	X <sup>4,19,22,28</sup>
<b>Sb</b>		X <sup>23,32</sup>	X <sup>29</sup>	X <sup>7,18,23,24,29,32</sup>
<b>Zn</b>	X <sup>11,12,17,19,20,21,23,25,26,28,30,33</sup>	X <sup>1,2,4,5,6,11,12,13,16,17,18,20,23,28,30,33</sup>	X <sup>6,9,16,22,27,28,30,33</sup>	X <sup>4,6,19,22,27,28</sup>

Références : <sup>1</sup>Jenne (1968); <sup>2</sup>Robinson (1982); <sup>3</sup>Bradley & Cox (1987); <sup>4</sup>Håkansson et al. (1989); <sup>5</sup>Leenaers (1989); <sup>6</sup>Macklin & Dowsett (1989); <sup>7</sup>Horowitz et al. (1993); <sup>8</sup>Brumbaugh et al. (1994); <sup>9</sup>Evans & Davies (1994); <sup>10</sup>Apte et al. (1995); <sup>11</sup>Bertin & Bourg (1995); <sup>12</sup>Brandvold et al. (1995); <sup>13</sup>Klarup (1997); <sup>14</sup>Langedal (1997); <sup>15</sup>Pestana et al. (1997); <sup>16</sup>Hudson-Edwards et al. (1998); <sup>17</sup>Wen & Allen (1999); <sup>18</sup>Grosbois et al. (2001); <sup>19</sup>Morillo et al. (2002); <sup>20</sup>Bird et al. (2003); <sup>21</sup>Galán et al. (2003); <sup>22</sup>Pagnanelli et al. (2004); <sup>23</sup>Kraus & Wiegand (2006); <sup>24</sup>Rapant et al. (2006); <sup>25</sup>Shikazono et al. (2008); <sup>26</sup>Aleksander-Kwaterczak & Helios-Rybicka (2009); <sup>27</sup>Pulford et al. (2009); <sup>28</sup>Audry et al. (2010); <sup>29</sup>Baeza et al. (2010); <sup>30</sup>Byrne et al. (2010); <sup>31</sup>Vasile & Vlădescu (2010); <sup>32</sup>Wang et al. (2011); <sup>33</sup>Khorasanipour et al. (2012) ; Références 1-6 et 8-17 citées dans Hudson-Edwards 2003.

L'antimoine a été peu étudié mais il semble qu'il soit principalement associé à la fraction résiduelle. De plus, cette synthèse suggère que dans un même système, les phases porteuses de métaux et métalloïdes majoritaires sont parfois différentes selon l'élément considéré (Tableau 4). Par exemple, dans l'Isle (France) qui draine un ancien district minier aurifère, des techniques minéralogiques ont montré que l'arsenic et le tungstène sont principalement associés aux sulfures et aux argiles alors que le mercure est associé aux argiles et le cadmium aux oxyhydroxydes de Fe et Mn (Grosbois et al. 2007). Enfin, les

contaminations d'origine minière ont tendance à augmenter la proportion des métaux présents dans les fractions les plus réactives (Byrne et al. 2012). De nombreuses études ont notamment montré qu'une forte proportion de cadmium et de zinc est associée à la fraction la plus mobile et biodisponible i.e. métaux échangeables et liés aux carbonates (Tableau 4). Par exemple, les concentrations totales en cadmium et en zinc diminuent progressivement en aval de l'ancienne mine de Pb-Zn de Dylife (Pays de Galles) alors que la proportion de ces éléments associée à la fraction la plus mobile augmente (Byrne et al. 2010).

Par ailleurs, la présence de minéraux sulfurés typiques de la minéralisation exploitée dans les sédiments d'une rivière ou dans des dépôts de plaine d'inondation témoigne de l'origine minière de ces particules (Pirrie et al. 1997; Leblanc et al. 2000; Hudson-Edwards et al. 2001). Par exemple, dans le lit du Rio Pilcomayo (Bolivie), de la pyrite et d'autres minéraux sulfurés (sphalérite, galène, arsénopyrite, tétraédrite, sulfure de Pb/Sb) sont retrouvés à plus de 200 km en aval des sites miniers (Hudson-Edwards et al. 2001).

### 3.3. Contrôle hydrologique et biogéochimique

La dynamique des métaux et métalloïdes dans les rivières est contrôlée par les variations journalières et saisonnières des conditions biogéochimiques (pH, conditions redox, activité biologique) et par le débit du cours d'eau.

#### *3.3.a. Dynamique des métaux et métalloïdes lors d'évènements de crue*

Les crues sont des évènements exceptionnels pendant lesquels les conditions physicochimiques des rivières sont modifiées. Elles conduisent à une remobilisation physique des particules contaminées mais aussi à une possible remobilisation chimique des métaux et métalloïdes depuis la phase particulaire vers la phase dissoute.

Au cours d'une crue, les concentrations dissoutes et particulières des métaux et métalloïdes peuvent varier fortement. Ainsi, la compréhension du transport de ces éléments pendant les crues nécessite un échantillonnage avec une haute résolution temporelle (i.e. pas de temps d'une à quelques heures), particulièrement pour les bassins versants contaminés de petite à moyenne taille (Coynel et al. 2007a). Du fait des difficultés techniques que ces suivis de crue impliquent, peu d'études ont porté sur le comportement des métaux et métalloïdes au cours d'évènements de crue dans des bassins versants miniers (Grimshaw et al. 1976; Bradley

& Lewin 1982; Keith et al. 2001; Blake et al. 2003; Coynel et al. 2007a; Cánovas et al. 2008, 2012; Byrne et al. 2013).

En phase dissoute, les concentrations en métaux et métalloïdes sont généralement plus faibles en hautes eaux qu'en étiage par effet de dilution ; toutefois, un comportement différent est observé lors d'évènements de crue, notamment dans les bassins versants contaminés, avec un effet de lessivage observé au début de la crue. Dans les rivières affectées par les DMA, les concentrations en phase dissoute augmentent pendant la montée de crue principalement suite à la dissolution de minéraux secondaires solubles (e.g. sulfates). Cette dissolution est accompagnée par d'une libération des métaux et métalloïdes en solution et d'une baisse du pH. Les concentrations diminuent ensuite pendant la décrue par dilution et épuisement des phases minérales solubles riches en métaux. Un maximum de concentration est ainsi observé lors de la première pluie qui suit la saison sèche (Grimshaw et al. 1976; Hudson-Edwards et al. 1999b; Keith et al. 2001; Cánovas et al. 2008; Byrne et al. 2013). Ce type d'évènement a pu être enregistré sur le fleuve acide du Rio Tinto dans le sud-ouest de l'Espagne ; 0,41 t d'As, 0,49 t de Cd, 6,8 t de Pb et 100 t de Cu et Zn ont été transportés en phase dissoute pendant un mois en hautes eaux soit entre 380 (Cd, Zn) et 8200 (Pb) fois le flux du mois précédent en étiage (Cánovas et al. 2008).

Cette augmentation des concentrations dissoutes dans les cours d'eau impactés par les DMA peut également être renforcée par (1) une désorption des métaux et métalloïdes présents à la surface des particules en réponse à la diminution du pH, (2) un apport dans la colonne d'eau des eaux interstitielles riches en métaux du lit de la rivière par remobilisation physique du sédiment et (3) une contribution des eaux « anciennes » contenues dans les terrils qui sont chassées par effet piston (Byrne et al. 2013).

A l'échelle d'un grand bassin versant comme le Rhône, une augmentation des concentrations dissoutes en As, Ba, Ni et Sb a été observée en période de crue, en phase avec l'augmentation du débit. Ce phénomène a été attribué à l'influence des affluents Cévenols (Gardon, Cèze) qui drainent des zones minéralisées anciennement exploitées (Ollivier et al. 2006). De même, dans la Garonne, les concentrations maximales en arsenic dissous ont été observées en période de crue et ont été attribuées à l'apport par les anciens sites miniers (Masson et al. 2007).

La dynamique des matières en suspension (MES) pendant les crues dépend du débit et de la disponibilité des particules : généralement, la concentration en MES augmente lors de la

montée de crue puis diminue par épuisement des particules. Les concentrations en métaux et métalloïdes dans les MES ont tendance à diminuer avec une augmentation du débit ; ce comportement est dû à la dilution des particules transportées par un apport de sédiments moins contaminés issus par exemple du lit ou des berges de la rivière et de sols non pollués. Par ailleurs, la granulométrie des particules transportées augmentent avec le débit et les particules sont donc moins concentrées en métaux (Bradley & Lewin 1982; Dawson & Macklin 1998; Schäfer & Blanc 2002). Dans les bassins versants impactés par une activité minière, les fortes pluies à l'origine des crues provoquent l'érosion des déchets miniers et des sols contaminés autour des sites miniers et introduisent ces particules dans les rivières (Gao & Bradshaw 1995; Byrne et al. 2012; Foulds et al. 2014). De plus, les sédiments contaminés stockés dans le lit, les réservoirs ou les plaines d'inondation sont susceptibles d'être remobilisés lors de fortes crues (Coynel et al. 2007a; Foulds et al. 2014). Par exemple, Coynel et al. (2007a) ont montré que 42% des MES transportées pendant une crue majeure du Lot provenaient de la remobilisation des sédiments stockés dans un réservoir ce qui représentait 61%, 83% et 90% du flux particulaire de Pb, Zn et Cd pendant la crue.

Peu d'études ont porté sur la variabilité des concentrations en métaux et métalloïdes au sein de la phase particulaire au cours d'une crue. Toutefois, une augmentation des concentrations des métaux particuliers a été rapportée lors d'évènement de crue dans des bassins versants qui drainent des zones minéralisées avec d'anciennes exploitations minières (Schäfer & Blanc 2002; Coynel et al. 2007a). Une grande variabilité temporelle des teneurs en métaux et métalloïdes dans les MES a été observée au cours d'une crue du Lot et a été attribuée à la contribution successive de différentes sources et à la variation de la distribution géographique des pluies (Coynel et al. 2007a).

Par ailleurs, dans de nombreux cours d'eau, la majeure partie du flux annuel de MES est transportée en 5 à 10 jours lors des évènements de crue (Leenaers 1989; Coynel et al. 2004, 2007a). Ce phénomène est particulièrement marqué en climat méditerranéen où les rivières sont affectées par des périodes d'étiage sévère et de courtes périodes de crue intense (Pont et al. 2002; Cánovas et al. 2008; David et al. 2012). Or, la plupart des métaux sont transportés essentiellement sous forme particulaire dans les rivières. Ainsi, la quantification des flux annuels des métaux doit tenir compte du transport en phase particulaire lors de ces évènements extrêmes (Coynel et al. 2004, 2007a). Par exemple, en décembre 2003, une crue majeure du Lot a transporté 4,4 t de Sb, 8,3 t de Cd, 27,6 t de As, 51,5 t de Pb et 437 t de Zn,

soit au minimum 45% (Pb), 53% (As), 55% (Zn) et 59% (Cd) du flux total annuel de ces éléments comparé aux années précédentes (Coynel et al. 2007a).

Enfin, en période de hautes eaux, les sédiments contaminés sont transportés puis redéposés en aval. La stabilité des particules porteuses des métaux et métalloïdes dépend des conditions du milieu de dépôt (e.g. lit de la rivière, réservoir ou lac, plaine d'inondation, estuaire). En crue, les sulfures contenus dans les déchets miniers sont transportés rapidement, ils peuvent donc ne pas subir d'oxydation (Leblanc et al. 2000). Selon les nouvelles conditions redox du milieu, ils sont oxydés ou préservés. Dans les sédiments des plaines d'inondation, certaines études ont montré que les métaux sont majoritairement associés aux oxyhydroxydes de Fe et Mn et que moins de 10% sont associés aux sulfures primaires alors que dans d'autres rivières avec un taux d'enfouissement plus rapide, les sulfures sont préservés (Hudson-Edwards 2003). D'autre part, dans les estuaires, les conditions anoxiques favorisent la conservation des sulfures primaires, ainsi les métaux et métalloïdes associés sont stockés dans les sédiments. Des mesures de protection doivent donc être prises pour éviter des modifications du milieu estuarien, en particulier une oxydation des phases sulfurées par remobilisation physique du sédiment (e.g. dragage, érosion) (Leblanc et al. 2000).

### 3.3.b. *Diagénèse précoce*

Dans les sédiments de réservoir, de lac ou d'estuaire, la diagénèse précoce joue un rôle essentiel dans la dynamique des métaux et métalloïdes. Le principal mécanisme de la diagénèse précoce est la dégradation de la matière organique qui induit un fort gradient redox dans la colonne sédimentaire entraînant des modifications de la distribution et de la spéciation des métaux et métalloïdes (Shaw et al. 1990; Toevs et al. 2006; Audry et al. 2010). Les oxyhydroxydes de Fe et Mn sont dissous dans la zone de transition entre l'interface eau-sédiment oxique et les sédiments anoxiques. Les métaux et métalloïdes associés sont alors libérés en solution dans l'eau interstitielle, ils peuvent alors être séquestrés sous forme de sulfures authigéniques (Leblanc et al. 2000; Toevs et al. 2006; Audry et al. 2010). Le gradient de concentration produit par les réactions diagénétiques induit un transfert des métaux et métalloïdes dissous de l'eau interstitielle vers la colonne d'eau par diffusion, advection et mélange (e.g. crue, dragage, bioturbation) (Toevs et al. 2006; Audry et al. 2010). Dans le Lot, le flux annuel de métaux dissous à l'interface eau-sédiment vers la colonne d'eau par simple diffusion a été estimé à 0,47 t.a<sup>-1</sup> pour Cd, 2,98 t.a<sup>-1</sup> pour Cu, 10,9 t.a<sup>-1</sup> pour Zn et 13,0 t.a<sup>-1</sup> pour Pb, ce qui représente une proportion non négligeable du flux total annuel dissous, soit

environ 20% pour Cd, 30% pour Cu et 10% pour Zn (Audry et al. 2004a). D'autre part, les sulfures authigéniques constituent un puits temporaire pour les métaux et métalloïdes ; en effet, si les sédiments se retrouvent à nouveau en conditions oxydiques (crue, dragage, lâcher de barrage), ces phases ne seront plus stables et les métaux seront à nouveau libérés en solution dans la colonne d'eau (Zoumis et al. 2001; Audry et al. 2010).

D'autres processus peuvent favoriser la mobilisation des métaux et métalloïdes depuis la phase particulaire vers la phase dissoute. Dans les DMA, la photoréduction du Fe(III) en Fe(II) provoque la dissolution des oxyhydroxydes de fer et influence la distribution des métaux et métalloïdes ; des cycles journaliers des concentrations dissoutes sont ainsi observés (Gammons et al. 2005; Egal et al. 2010). D'autre part, dans des cours d'eau contaminés présentant un pH neutre à alcalin, plusieurs auteurs ont constaté une désorption de l'arséniate ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ), en réponse à une légère augmentation du pH provoquée par l'activité photosynthétique (Fuller & Davis 1989; Nimick et al. 2011). Enfin, dans la Garonne impactée par les zones minières du sud-ouest du Massif Central, la dynamique saisonnière de l'arsenic présente des concentrations plus faibles en hautes eaux qu'en étiage, comme observé généralement par effet de dilution ; toutefois, les maxima d'étiage sont renforcés par la réduction microbologique d'As(V) en As(III), forme plus soluble, qui se produit en été lorsque la température est supérieure à 15°C (Masson et al. 2007).

## **PARTIE B :Géochimie des isotopes stables des métaux et métalloïdes comme traceurs de sources et de processus dans les eaux de surface impactées par l'activité minière**

### **1. Introduction**

Dans les rivières impactées par l'activité minière, la géochimie élémentaire classique a été utilisée pour l'identification des sources de contamination via l'étude de la répartition spatiale et de l'évolution amont-aval des concentrations en métaux et métalloïdes (Ettler et al. 2006; Mighanetara et al. 2009; Taylor et al. 2009; Gosar & Miler 2011) et des relations entre ces éléments (Neal et al. 1997; Masson et al. 2006; Baeza et al. 2010; Grosbois et al. 2012). Toutefois, dans un contexte de contamination multi-sources, la discrimination des différentes sources de contamination à l'échelle d'un bassin versant reste délicate et nécessite le développement de traceurs innovants. En ce sens, la géochimie isotopique des métaux est apparue comme un outil efficace pour tracer les sources de contamination dans l'environnement et notamment dans les hydrosystèmes. Les isotopes du plomb ont montré leur potentiel comme traceur de sources de contamination dès les années 1970 (Rabinowitz & Wetherill 1972; Gulson et al. 1981; Elbaz-Poulichet et al. 1986) et ont été utilisés depuis à de nombreuses reprises dans les hydrosystèmes impactés par l'activité minière (MacKenzie & Pulford 2002; Ettler et al. 2006; Miller et al. 2007; Bird et al. 2010; Bindler et al. 2011; Monna et al. 2011). Plus récemment, le développement de la technique MC-ICP-MS (spectrométrie de masse à ionisation par plasma à couplage inductif couplé à un système de détection à multi-collection) a permis d'explorer le potentiel de nouveaux systèmes isotopiques (e.g. Cd, Cu, Cr, Hg, Se, Zn) pour identifier et quantifier les sources de métaux dans l'environnement mais aussi pour élucider leur comportement (Weiss et al. 2008).

En effet, de nombreux processus biogéochimiques peuvent induire des variations de composition isotopique des métaux (Weiss et al. 2008). Il est donc essentiel de caractériser le fractionnement isotopique associé à ces différents processus pour pouvoir les identifier dans l'environnement mais aussi afin d'évaluer dans quelle mesure ils peuvent modifier la signature isotopique de la source initiale du métal et donc limiter l'utilisation de ses isotopes comme traceur de sources.

Après avoir brièvement présenté la terminologie utilisée en géochimie des isotopes stables, cette partie s'intéresse aux fractionnements isotopiques d'un certain nombre de

contaminants métalliques (principalement Cd, Cu, Hg et Zn) engendrés par les processus majeurs qui contrôlent la dynamique des métaux dans les environnements miniers et en particulier dans les hydrosystèmes situés en aval de mines. Puis, un état de l'art de l'utilisation des isotopes des métaux (Cd, Cu, Hg et Zn) comme traceur de sources dans les environnements impactés par l'activité minière sera présenté. Une attention particulière est portée aux isotopes du zinc qui ont été étudiés dans le cadre de cette thèse pour leur application au traçage de source dans les sédiments du Gardon. Enfin, un aperçu des connaissances sur l'isotopie de l'antimoine est exposé à la fin de cette partie car les isotopes de l'antimoine ont également été un objet de recherche dans ce travail de thèse.

## 2. Terminologie

La différence infime de masse qui existe entre les isotopes stables d'un même élément induit un comportement sensiblement différent lors des processus physiques (e.g. évaporation, diffusion) et des réactions géochimiques (e.g. complexation, adsorption, précipitation, réactions redox) ou biologiques (e.g. absorption, adsorption, prélèvement par les plantes). Ainsi, le fractionnement isotopique peut être défini comme le mécanisme par lequel les isotopes d'un élément sont répartis différemment lors d'une réaction entre deux espèces ou lors de sa partition entre deux réservoirs. De manière générale, plus la différence de masse relative entre les isotopes d'un élément est élevée et plus les variations de composition isotopique rencontrées dans la nature seront importantes. Ce fractionnement isotopique est qualifié de « dépendant de la masse » et peut être induit par une réaction à l'équilibre (fractionnement à l'équilibre) ou par la vitesse de réaction (fractionnement cinétique). Les principes à l'origine du fractionnement isotopique dépendant de la masse ne seront pas exposés dans ce travail, ils sont décrits par ailleurs dans la littérature (voir notamment Johnson et al. 2004 et Schauble 2004).

Les variations de composition isotopique d'un élément sont généralement faibles dans la nature, en particulier pour les éléments lourds. La composition isotopique est donc exprimée comme la déviation entre le rapport isotopique du composé étudié et le même rapport dans une solution étalon, en unité  $\delta$  (pour mille) ou  $\epsilon$  (pour dix mille), selon les deux équations suivantes :

$$\delta^i X = \left( \frac{\left( \frac{{}^i X}{{}^j X} \right)_{\text{échantillon}} - \left( \frac{{}^i X}{{}^j X} \right)_{\text{standard}}}{\left( \frac{{}^i X}{{}^j X} \right)_{\text{standard}}} \right) \times 10^3 \text{ soit pour Zn : } \delta^{66} \text{Zn} = \left( \frac{\left( \frac{{}^{66}\text{Zn}}{{}^{64}\text{Zn}} \right)_{\text{échantillon}} - \left( \frac{{}^{66}\text{Zn}}{{}^{64}\text{Zn}} \right)_{\text{standard}}}{\left( \frac{{}^{66}\text{Zn}}{{}^{64}\text{Zn}} \right)_{\text{standard}}} \right) \times 10^3$$

$$\varepsilon^i X = \left( \frac{\left( \frac{{}^i X}{{}^j X} \right)_{\text{échantillon}} - \left( \frac{{}^i X}{{}^j X} \right)_{\text{standard}}}{\left( \frac{{}^i X}{{}^j X} \right)_{\text{standard}}} \right) \times 10^4 \text{ soit pour Sb : } \varepsilon^{123} \text{Sb} = \left( \frac{\left( \frac{{}^{123}\text{Sb}}{{}^{121}\text{Sb}} \right)_{\text{échantillon}} - \left( \frac{{}^{123}\text{Sb}}{{}^{121}\text{Sb}} \right)_{\text{standard}}}{\left( \frac{{}^{123}\text{Sb}}{{}^{121}\text{Sb}} \right)_{\text{standard}}} \right) \times 10^4$$

avec  $\delta^i X$  et  $\varepsilon^i X$  les valeurs de  $\delta$  et de  $\varepsilon$  pour l'élément X,  $\left( \frac{{}^i X}{{}^j X} \right)_{\text{échantillon}}$  le rapport isotopique de l'élément dans l'échantillon et  $\left( \frac{{}^i X}{{}^j X} \right)_{\text{standard}}$  le rapport isotopique dans le standard. Le rapport isotopique utilisé est le plus souvent le rapport des deux isotopes les plus abondants avec au numérateur ( ${}^i X$ ) l'isotope le plus lourd. Ainsi, lorsque la valeur de  $\delta$  ou  $\varepsilon$  est positive, la signature isotopique est qualifiée de « lourde » (i.e. l'échantillon est enrichi en isotope lourd par rapport à la référence) et inversement, la signature est « légère » pour une valeur de  $\delta$  ou  $\varepsilon$  négative (Johnson et al. 2004).

Le zinc a cinq isotopes stables  ${}^{64}\text{Zn}$ ,  ${}^{66}\text{Zn}$ ,  ${}^{67}\text{Zn}$ ,  ${}^{68}\text{Zn}$ ,  ${}^{70}\text{Zn}$  d'abondance naturelle moyenne 48,63, 27,90, 4,10, 18,75 et 0,62% (Rosman & Taylor 1998). Sa composition isotopique s'exprime généralement sous forme de  $\delta^{66/64}\text{Zn}$ , par rapport au standard isotopique « Lyon JMC 3-0749L Zn ». Un nouveau standard est récemment utilisé (IRMM-3702), il présente une valeur de  $\delta^{66}\text{Zn}$  de  $-0,29 \pm 0,05\text{‰}$  par rapport au standard JMC (Moeller et al. 2012). L'antimoine a deux isotopes stables  ${}^{121}\text{Sb}$  et  ${}^{123}\text{Sb}$  d'abondance naturelle moyenne 57,21% et 42,79% (Chang et al. 1993) et sa composition isotopique s'exprime sous forme de  $\varepsilon^{123/121}\text{Sb}$ . Peu d'études se sont intéressées à ce jour à l'isotopie de l'antimoine, ainsi il n'existe pas de standard isotopique de référence international.

Enfin, la variation de composition isotopique lors d'un processus entre deux composés A et B est décrite par un facteur de fractionnement  $\alpha$  qui est calculé à partir du rapport isotopique  $\left( \frac{{}^i X}{{}^j X} \right)$  des deux composés selon l'équation suivante (Johnson et al. 2004) :

$$\alpha_{A-B} = \frac{\left( \frac{{}^i X}{{}^j X} \right)_A}{\left( \frac{{}^i X}{{}^j X} \right)_B}$$

Cette variation peut aussi être exprimée comme la différence de composition isotopique entre le composé A et B, elle est alors notée sous forme de  $\Delta$  (en ‰) :

$$\Delta^i X_{A-B} = \delta^i X_A - \delta^i X_B \approx 10^3 \ln \alpha_{A-B} \quad (\text{car } \alpha_{A-B} \text{ est proche de } 1)$$

### 3. Fractionnement isotopique des métaux au cours des processus biogéochimiques dans les eaux de surface impactées par l'activité minière et des processus industriels de traitement de minerais

Dans cette partie, les fractionnements isotopiques associés aux processus majeurs qui contrôlent le comportement et le devenir des métaux dans les cours d'eau impactés par l'activité minière seront décrits. Il s'agit principalement de la dissolution des minéraux sulfurés, de la précipitation de minéraux secondaires, de l'adsorption sur les oxydes et (oxy)hydroxydes de Fe, Al et Mn mais aussi des processus anthropiques de traitement du minerai. Ces processus sont souvent couplés avec des réactions d'oxydoréduction, de plus ils peuvent avoir lieu avec l'intervention de micro-organismes. Les processus biologiques (e.g. prélèvement par les plantes, absorption et adsorption par les micro-organismes) qui peuvent également fractionner les isotopes des métaux et notamment ceux du zinc (Weiss et al. 2005; Gélabert et al. 2006; Viers et al. 2007; Moynier et al. 2009; Jouvin et al. 2012; Kafantaris & Borrok 2014) ne seront pas détaillés dans ce travail.

#### 3.1. Dissolution des minéraux sulfurés

La dissolution des minéraux sulfurés dans les déchets miniers est à l'origine de la production de DMA et conduit à la libération des métaux dans les eaux de drainage. Le fractionnement isotopique du cuivre et du zinc lors de ce processus a été examiné par plusieurs études (Tableau 5). Des variations importantes de composition isotopique entre la phase dissoute et la roche initiale (ou le minéral) ont été observées pour le cuivre lors de l'oxydation de minéraux sulfurés ( $\Delta^{65}\text{Cu}_{\text{solution-solide}} = -0,57$  à  $+2,74\%$ , Tableau 5). Au contraire, le fractionnement des isotopes du zinc lors de l'oxydation de la sphalérite semble faible ( $< 0,2\%$ , Fernandez & Borrok 2009).

Les études de dissolution abiotique de minéraux sulfurés ont mis en évidence un enrichissement en isotope lourd du cuivre ( $^{65}\text{Cu}$ ) dans la solution par rapport au solide (Mathur et al. 2005; Fernandez & Borrok 2009; Kimball et al. 2009). Cependant, les processus impliqués sont complexes et ces études proposent différentes hypothèses pour expliquer l'origine du fractionnement observé. Il pourrait être induit par la précipitation préférentielle de l'isotope léger du cuivre ( $^{63}\text{Cu}$ ) sous forme de covellite ( $\text{CuS}$ ) après la libération du cuivre en solution (Mathur et al. 2005; Wall et al. 2007) ou par la formation d'une couche oxydée enrichie en isotope lourd ( $^{65}\text{Cu}$ ) à la surface des minéraux sulfurés qui

lors de sa dissolution produit un fluide enrichi en  $^{65}\text{Cu}$  (Fernandez & Borrok 2009; Kimball et al. 2009). Plus récemment, Wall et al. (2011) ont également mis en évidence une libération préférentielle en solution de l'isotope lourd du cuivre dans la première phase de dissolution de bornite ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ) mais au cours de la réaction le cuivre dissous était progressivement enrichi en isotope léger. Ce comportement serait lié à un processus d'oxydation préférentielle de l'isotope lourd dominant en début de réaction alors que l'enrichissement progressif en isotope léger pourrait être dû (1) à un processus de type Rayleigh qui conduirait à un réservoir appauvri en isotope lourd ou (2) à une diffusion préférentielle de l'isotope léger  $^{63}\text{Cu}$  de l'intérieur du minéral vers sa surface suivi par sa mise en solution (Wall et al. 2011).

**Tableau 5 : Fractionnement isotopique du cuivre et du zinc lors de la dissolution de minéraux sulfurés à basse température en milieu acide**

Rapport isotopique	Espèce aqueuse - Phase minérale	$\Delta_{\text{solution-solide}}$ (‰)	Commentaire	Référence
$^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$	Zn(II) <sub>aq</sub> -sphalérite (ZnS)	0,0 à +0,2	réaction abiotique	Fernandez & Borrok (2009)*
	Cu(II) <sub>aq</sub> -roche riche en chalcopyrite	0,0 à +2,0	réaction abiotique	
	Cu(II) <sub>aq</sub> -enargite ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_5$ )	+0,98 à +1,60	réaction abiotique	Kimball et al. (2009)*, **
$^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$	Cu(II) <sub>aq</sub> -chalcopyrite ( $\text{CuFeS}_2$ )	+0,14	réaction biotique <sup>a</sup>	
		+1,37 à +1,43	réaction abiotique	
	Cu(II) <sub>aq</sub> -chalcocite ( $\text{Cu}_2\text{S}$ )	-0,57	réaction biotique <sup>a</sup>	Mathur et al. (2005)*
		+1,32	réaction abiotique	
		+0,21	réaction biotique <sup>b</sup>	
Cu(II) <sub>aq</sub> -chalcocite ( $\text{Cu}_2\text{S}$ )	+2,74	réaction abiotique	Wall et al. (2011)*	
+0,36	réaction biotique <sup>b</sup>			
Cu(II) <sub>aq</sub> -bornite ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ )	-0,21 à +2,20	réaction abiotique		

<sup>a</sup>présence de *Acidithiobacillus ferrooxidans* ; <sup>b</sup>présence de *Thiobacillus ferrooxidans*

\*étude expérimentale, \*\*étude de terrain

Par ailleurs, les expériences de dissolution de sulfures de cuivre en présence de micro-organismes typiques des DMA (*(Acidi)thiobacillus ferrooxidans*) montrent que le fractionnement isotopique du cuivre est plus faible voire opposé en leur présence ( $\Delta^{65}\text{Cu}_{\text{solution-solide}} = -0,57$  à  $+0,14$  ‰, Tableau 5). Ce fractionnement est expliqué par la formation biologique de précipités enrichis en isotope lourd à la surface des cellules bactériennes. Ainsi, le fractionnement lié à l'activité biologique s'oppose et donc compense le fractionnement abiotique du cuivre (Mathur et al. 2005; Kimball et al. 2009).

Le faible fractionnement observé pour le zinc lors de la dissolution de la sphalérite serait lié au fait que cet élément n'est pas sujet à un changement de degré d'oxydation dans la

nature (Fernandez & Borrok 2009). Par conséquent, la dissolution des minéraux sulfurés n'est pas susceptible d'être un processus majeur de contrôle de la composition isotopique du zinc dans les cours d'eau qui reçoivent les drainages de résidus minier sulfurés.

### 3.2. Précipitation de minéraux

Plusieurs études ont rapporté un fractionnement des isotopes du cuivre et du zinc lors de la précipitation de divers minéraux (Tableau 6). Les isotopes légers du zinc sont préférentiellement incorporés lors de la formation de sphalérite (ZnS), de zincite (ZnO) et de smithonite (ZnCO<sub>3</sub>) avec des facteurs de fractionnement  $\Delta_{\text{solution-solide}}$  compris entre +0,04 et +0,52‰ (Marechal & Sheppard 2002; Archer et al. 2004; Cacaly et al. 2004). D'autres études ont également mis en évidence un enrichissement en isotopes légers du zinc dans la sphalérite par rapport au fluide initial dans des systèmes hydrothermaux (Wilkinson et al. 2005; Kelley et al. 2009; Chen et al. 2014). D'autre part, Wanty et al. (2013) ont montré un fractionnement isotopique du zinc lors de la précipitation d'hydrozincite dans une rivière de pH neutre en aval d'anciennes mines de Pb-Zn. La concentration en zinc dissous diminue le long de ce cours d'eau (de 56 à ~6 mg.L<sup>-1</sup>) simultanément avec sa signature isotopique ( $\delta^{66}\text{Zn}$  de -0,10 à -0,28‰). Ainsi, la précipitation d'hydrozincite favorise les isotopes lourds du zinc, toutefois ce fractionnement est induit par l'intervention de micro-organismes, en effet, la précipitation abiotique d'hydrozincite n'a pas révélé de fractionnement par rapport à la solution initiale (Wanty et al. 2013).

**Tableau 6 : Fractionnement isotopique du cuivre et du zinc lors de la précipitation de divers minéraux à basse température**

Rapport isotopique	Espèce aqueuse - Phase minérale	$\Delta_{\text{solution-solide}}$ (‰)	Commentaire	Référence
<sup>66</sup> Zn/ <sup>64</sup> Zn	Zn(II) <sub>aq</sub> -sphalérite (ZnS)	+0,36 ± 0,09	réaction abiotique	Archer et al. (2004)*
	Zn(II) <sub>aq</sub> -zincite (ZnO)	+0,52		Cacaly et al. (2004)*
	Zn(II) <sub>aq</sub> -hydrozincite (Zn <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> )	-0,35 ± 0,05	réaction biotique <sup>a</sup>	Wanty et al. (2013)**
	Zn(II) <sub>aq</sub> -smithonite (ZnCO <sub>3</sub> )	+0,04 à +0,11		Marechal & Sheppard (2002)*
<sup>65</sup> Cu/ <sup>63</sup> Cu	Cu(II) <sub>aq</sub> -malachite (CuCO <sub>3</sub> .Cu(OH) <sub>2</sub> )	+0,20 à +0,38		
	Cu(II) <sub>aq</sub> -covellite (CuS)	+3,06 ± 0,14	réaction abiotique	Erlich et al. (2004)*
	Cu(II) <sub>aq</sub> -Cu(OH) <sub>2</sub>	+0,28 ± 0,02		

<sup>a</sup>présence de micro-algues (*Chlorella sp.*) et de cyanobactéries (*Scytonema sp.*)

\*étude expérimentale, \*\*étude de terrain

L'étendue du fractionnement isotopique du cuivre lors de la précipitation de malachite ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ) et d'hydroxyde de cuivre est comparable à celle observée pour le zinc ( $\Delta_{\text{solution-solide}} = +0,20$  à  $+0,38\text{‰}$ , Marechal & Sheppard 2002; Ehrlich et al. 2004). En revanche, la précipitation de covellite ( $\text{CuS}$ ) présente une valeur de fractionnement plus élevée ( $\Delta_{\text{solution-solide}} \approx +3$ ), lié au changement de degré d'oxydation du cuivre lors de cette réaction. Asael et al. (2007) ont comparé la signature isotopique de sulfures de cuivre primaires et des minéraux d'altération associés contenant le cuivre sous sa forme oxydée dans un gisement de cuivre. Ces auteurs ont mis en évidence un facteur de fractionnement ( $\Delta_{\text{carbonates et hydroxyde de Cu(II)-sulfures de Cu(I)}}$ ) allant de  $+0,13$  à  $+3,52\text{‰}$  soit un enrichissement en isotope lourd dans les phases oxydées.

### 3.3. Adsorption à la surface des oxy(hydroxy)des de Fe, Al et Mn

Le fractionnement des isotopes stables d'un certain nombre de contaminants (Cu, Cr, Ge, Hg, Mo, Se, Tl et Zn) lors de leur adsorption à la surface d'oxydes et d'(oxy)hydroxydes de Fe, Al et Mn a fait l'objet de diverses études (Tableau 7). Ces processus jouent un rôle particulièrement important dans l'atténuation des concentrations dissoutes des métaux et métalloïdes dans les cours d'eau impactés par les DMA.

A certaines exception près, les isotopes lourds des métaux qui existent sous forme cationique dans les eaux (Cu, Tl, Zn) semblent préférentiellement adsorbés à la surface des (oxy)hydroxydes d'Al, Fe et Mn par rapport aux isotopes légers ; au contraire l'adsorption des éléments présents sous forme anionique semblerait favoriser les isotopes légers (Mo, Ge, Se). En ce sens, Araki et al. (2009) ont montré l'adsorption préférentielle de l'isotope léger de l'antimoine sur la ferrihydrite. De manière générale, le facteur de fractionnement isotopique lors de l'adsorption des éléments considérés est inférieur à  $1\text{‰}$ . Toutefois, certains éléments présentent des fractionnements plus importants lors de leur adsorption (Ge, Mo, Se, Tl). En particulier, le fractionnement très élevé du sélénium ( $\sim +3$  à  $+10\text{‰}$ ) lors de son adsorption sur les sulfures de fer résulte du phénomène de réduction de Se(IV) et Se(VI) plutôt que du mécanisme d'adsorption (Mitchell et al. 2013).

**Tableau 7 : Fractionnement isotopique de Cu, Cr, Ge, Hg, Mo, Se, Tl et Zn lors de leur adsorption à la surface d'oxy(hydroxy)des de Fe, Al et Mn (modifié à partir de Balistreri et al., 2008)**

Rapport isotopique	Espèce aqueuse - Phase minérale	$\Delta_{\text{solution-solide}} (\text{‰})$	Référence
$^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$	Zn(II) <sub>aq</sub> -ferrihydrite (Fe <sub>5</sub> HO <sub>8</sub> ,4H <sub>2</sub> O)	-0,58	Cacaly et al. (2004)
		-0,15	
	Zn(II) <sub>aq</sub> -goethite (FeOOH)	-0,29	Juillot et al. (2008)
		+0,20 ± 0,03	
	Zn(II) <sub>aq</sub> -hematite (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	-0,61 ± 0,10 à pH 5,5	
		-0,02 ± 0,09 à 5,8 < pH < 6,7	
	Zn(II) <sub>aq</sub> -pyrolusite (β-MnO <sub>2</sub> )	-0,10 ± 0,03	Pokrovsky et al. (2005)
	Zn(II) <sub>aq</sub> -birnessite (δ-MnO <sub>x</sub> ,nH <sub>2</sub> O)	+0,17 ± 0,06	
	Zn(II) <sub>aq</sub> -gibbsite (Al(OH) <sub>3</sub> )	-0,13 ± 0,12	
	Zn(II) <sub>aq</sub> -corindon (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	-0,10 ± 0,09	
Zn(II) <sub>aq</sub> -ferrihydrite		-0,52 ± 0,04	Balistreri et al. (2008)
		-0,53‰	Juillot et al. (2008)
$^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$	Cu(II) <sub>aq</sub> -ferrihydrite	-0,73 ± 0,08	Balistreri et al. (2008)
	Cu(II) <sub>aq</sub> -goethite	-0,35 ± 0,11	Clayton et al. (2005)
		-0,78 ± 0,2	Pokrovsky et al. (2008)
	Cu(II) <sub>aq</sub> -gibbsite	-1,0 ± 0,25	
$^{202}\text{Hg}/^{198}\text{Hg}$	Hg(II) <sub>aq</sub> -goethite	+0,30 à +0,44	Jiskra et al. (2012)
$^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$	Tl(I) <sub>aq</sub> -croûte Fe-Mn	-2,1	Rehkamper et al. (2002)
	Tl(I) <sub>aq</sub> -birnessite	-0,2 à -1,5	Nielsen et al. (2013)
$^{82}\text{Se}/^{76}\text{Se}$	Se(IV) <sub>aq</sub> -oxyhydroxyde de Fe amorphe	+0,80	Johnson et al. (1999)
	Se(IV) <sub>aq</sub> -hematite	+0,14	
	Se(IV) <sub>aq</sub> -goethite	+0,45	
	Se(IV) <sub>aq</sub> -ferrihydrite	+0,93	Mitchell et al. (2013)
	Se(IV) <sub>aq</sub> -mackinawite (FeS)	+3,7	
	Se(IV) <sub>aq</sub> -pyrite (FeS <sub>2</sub> )	+9,7	
	Se(VI) <sub>aq</sub> -ferrihydrite	+0,08	
	Se(VI) <sub>aq</sub> -mackinawite	+3,0	
$^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$	Cr(VI) <sub>aq</sub> -γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (équilibre)	<0,04	Ellis et al. (2004)
	Cr(VI) <sub>aq</sub> -goethite (équilibre)	<0,04	
	Cr(VI) <sub>aq</sub> -goethite (cinétique)	-0,35 à -0,7	
$^{74}\text{Ge}/^{70}\text{Ge}$	Ge <sub>aq</sub> -goethite	+1,7	Pokrovsky et al. (2014)
$^{97}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}$	Mo(VI) <sub>aq</sub> -oxyhydroxyde de Mn (β-MnO <sub>2</sub> )	+1,8 ± 0,5	Barling et Anbar (2004)
	Mo(VI) <sub>aq</sub> -birnessite	+1,6 à +1,9	Wasylenki et al. (2008)
	Mo(VI) <sub>aq</sub> -magnetite	+0,55 ± 0,40	
	Mo(VI) <sub>aq</sub> -ferrihydrite	+0,74 ± 0,10	Goldberg et al. (2009)
	Mo(VI) <sub>aq</sub> -goethite	+0,93 ± 0,32	
	Mo(VI) <sub>aq</sub> -hematite	+1,46 ± 0,36	

### 3.4. Signature isotopique héritée de processus successifs

La caractérisation isotopique de l'ensemble de ces processus (dissolution, précipitation, adsorption) permet ensuite de distinguer leur influence respective dans l'environnement et notamment lors de phénomènes complexes tel que l'altération de résidus miniers. Par exemple, Pérez Rodríguez et al. (2013) ont décrit une influence successive de différents processus sur la composition isotopique du cuivre au sein de résidus miniers riches en sulfures. Ces auteurs ont montré que la partie supérieure du terril qui est oxydée était enrichie en isotope léger du cuivre comparé à la composition isotopique de la partie inférieure non oxydée. Cette différence a été attribuée à la perte de l'isotope lourd du cuivre dans la phase liquide lors de l'oxydation des sulfures. Une couche riche en cuivre située en-dessous de la zone de transition redox présentait une signature isotopique particulièrement faible comparé aux déchets non oxydés (différence de  $\sim -5,7\text{‰}$ ), ce fractionnement était expliqué par la précipitation de covellite isotopiquement légère.

Par ailleurs, Matthies et al. (2014) ont utilisé la signature isotopique du zinc en association avec d'autres outils (suivi des paramètres physico-chimiques et modélisation géochimique) pour déconvoluer les processus qui contrôlent la mobilité du zinc lors d'une expérience en laboratoire d'altération de déchets miniers. Ils ont ainsi pu identifier l'influence successive de plusieurs processus : dissolution de sphalérite, dissolution de minéraux carbonatés et désorption et dissolution d'oxyhydroxydes de Fe et Al.

### 3.5. Procédés industriels de traitement du minerai

Plusieurs études ont mis en évidence un fractionnement isotopique du cadmium, du mercure et du zinc au cours des processus d'évaporation et de condensation à haute température qui ont lieu dans les fonderies et les raffineries de métaux (Tableau 8). Au contraire, le cuivre ne semble pas être fractionné pendant ce type de processus (Gale et al. 1999; Mattielli et al. 2006).

Des travaux expérimentaux ont révélé que lors de l'évaporation du cadmium et du mercure sous forme liquide, la vapeur est enrichie en isotopes légers alors que le liquide résiduel est enrichi en isotopes lourds (Wombacher et al. 2004; Estrade et al. 2009). Les mêmes observations ont été réalisées sur des échantillons issus de fonderies. Cloquet et al. (2005) ont montré que la signature isotopique du cadmium dans des poussières émises par une fonderie de Pb était plus légère ( $\delta^{114}\text{Cd} = -0,64\text{‰}$ ) que celle des résidus solides ( $\delta^{114}\text{Cd} =$

+0,36‰). De la même façon, Shiel et al. (2010) ont mesuré une signature plus faible dans les fumées d'un complexe métallurgique ( $\delta^{114}\text{Cd} = -0,52\text{‰}$ ) que dans le minerai initial ( $\delta^{114}\text{Cd} = -0,38$  à  $+0,18\text{‰}$ ) et les effluents résiduels ( $\delta^{114}\text{Cd} = +0,31$  à  $+0,46\text{‰}$ ). Par contre la signature des résidus ( $\delta^{114}\text{Cd} = +0,05\text{‰}$ ) produits lors du grillage du minerai à haute température (980°C) n'était pas distincte de la valeur du minerai initial dû au rendement élevé de cette étape (~100%).

**Tableau 8 : Composition isotopique du cadmium, du mercure et du zinc dans les différents compartiments (minerais, résidus solides, poussières) en lien avec l'industrie de traitement de minerais**

Rapport isotopique	$\delta_{\text{minerai}} (\text{‰})$	$\delta_{\text{résidu}} (\text{‰})$	$\delta_{\text{poussières}} (\text{‰})$	Standard isotopique	Référence
$^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$	/	+0,36	-0,64	In-house	Cloquet et al. (2005)
	-0,38 à +0,18	+0,31 à +0,46 (effluent)	-0,52	In-house*	Shiel et al. (2010)
	-1,72 à -1,60	-1,34 à 1,52	/		Stetson et al. (2009)
$^{202}\text{Hg}/^{198}\text{Hg}$	-0,92 à +0,15	-0,03 à 1,01	/	NIST SRM 3133	Gray et al. (2013)
	-0,09 à +0,16	-1,91 à +2,10	/		Wiederhold et al. (2013)
	-0,74 ± 0,11	+0,08	/		Yin et al. (2013)
$^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$	+0,16	+0,18 à +1,49	/	JMC 3-0749L	Sivry et al. (2008)
	+0,08 à +0,16	/	-0,63 à -0,73		Mattielli et al. (2009)
	+0,09 à +0,33	+0,41 à +0,51 (effluent)	+0,42		In-house**

\*identique à l'incertitude près au standard JMC Cd, "Münster Cd" ( $\delta^{114}/^{110}\text{Cd} = -0,03 \pm 0,05\text{‰}$ )

\*\* identique à l'incertitude près au standard JMC 3-0749L ( $\delta^{66}/^{64}\text{Zn} = -0,01 \pm 0,22\text{‰}$ )

Plusieurs études récentes ont porté sur le fractionnement dépendant de la masse du mercure lors du traitement de son minerai principal, le cinabre (HgS), par grillage à haute température (600 à 750°C). De manière générale, les résidus solides présentent un enrichissement en isotopes lourds par rapport au minerai initial (Stetson et al. 2009; Sonke et al. 2010; Gray et al. 2013; Yin et al. 2013). De plus, une étude en laboratoire reproduisant le procédé de traitement du cinabre a montré que les résidus solides et le mercure liquide produits sont plus lourds que le cinabre avec des fractionnements  $\Delta_{\text{résidu-minerai}}$  de +1,90‰ et  $\Delta_{\text{Hg(l)-minerai}}$  de +0,67‰ alors que la vapeur est enrichie en isotopes légers,  $\Delta_{\text{vapeur-minerai}} = -1,16\text{‰}$  (Gray et al. 2013). En revanche, Wiederhold et al. (2013) ont observé une grande variabilité de compositions isotopiques dans les résidus avec des signatures aussi bien positives que négatives, ce fractionnement a été attribué à la précipitation de phases secondaires fractionnées pendant et après le procédé industriel. Par ailleurs, la fraction la plus mobile du mercure dans la phase solide était enrichie en isotopes lourds par rapport à la composition globale des résidus (Wiederhold et al. 2013). Ainsi, les eaux de lessivage des

résidus sont supposées être plus lourdes que les résidus eux-mêmes ce qui est cohérent avec les résultats de Stetson et al. (2009) qui ont obtenu des signatures isotopiques plus élevées dans les lixiviats ( $\delta^{202}\text{Hg}$  de -0,17 à +2,09‰) que dans les résidus ( $\delta^{202}\text{Hg}$  de -1,34 à +1,52‰) lors d'une expérience de lessivage des résidus en laboratoire.

Dans le cas du zinc, une signature isotopique lourde a été rapportée dans des résidus de fonderie (Sivry et al. 2008) alors que des signatures légères ont été mesurées dans les émissions de cheminées de fonderie (Mattielli et al. 2009). Ces auteurs ont proposé un modèle de fractionnement cinétique de Rayleigh pour expliquer les fractionnements observés entre le minerai initial, les résidus solides et les fumées et ont suggéré un facteur de fractionnement  $\alpha_{\text{résidu-minerai}}$  de 1,0002-1,0004 (Sivry et al. 2008) et  $\alpha_{\text{minerai-poussières}}$  de 1,0004-1,0008 (Mattielli et al. 2009). Shiel et al. (2010) ont rapporté une signature lourde dans les fumées d'une fonderie de Pb ( $\delta^{66}\text{Zn} = +0,42\text{‰}$ ) comparé au minerai traité ( $\delta^{66}\text{Zn} = +0,09$  à  $+0,33\text{‰}$ ). Toutefois, d'après les auteurs, cette composition reflétait la variabilité du matériel initial utilisé (mélange de minerais et réutilisation de résidus de traitement).

Mattielli et al. (2009) ont mesuré la composition isotopique du zinc dans des particules atmosphériques aux alentours d'une fonderie de Pb-Zn. Ces auteurs observent que les particules collectées à moins de 1250m de la cheminée principale avaient une signature isotopique plus lourde ( $+0,02 \leq \delta^{66}\text{Zn} \leq +0,19\text{‰}$ ) que les particules émises par les cheminées ( $-0,73 \leq \delta^{66}\text{Zn} \leq -0,63\text{‰}$ ) reflétant l'influence de la resuspension des résidus solides de la fonderie et/ou des émissions locales de poussière par de petites unités de traitement. Par contre, les poussières collectées entre 1760m et 4560m avaient une signature isotopique proche ( $-0,52 \leq \delta^{66}\text{Zn} \leq -0,02\text{‰}$ ) de celle des émissions de la cheminée principale, ces particules plus lointaines dérivait donc du panache de la cheminée (Mattielli et al. 2009).

En résumé, les procédés métallurgiques de traitement de minerais à haute température conduisent à un fractionnement important des isotopes du cadmium, du mercure et du zinc. Les différences significatives de signatures isotopiques produites entre le minerai initial, les résidus de fonderie et les poussières émises au niveau des cheminées font de l'outil isotopique un traceur de choix pour étudier l'impact de ce type de contamination anthropique sur l'environnement.

## 4. Utilisation des isotopes des métaux comme traceurs de sources de contamination

### 4.1. Cadmium

Une faible gamme de variation naturelle de composition isotopique a été rapportée pour le cadmium dans des échantillons terrestres de roches et de minerais de cadmium (Wombacher et al. 2003; Cloquet et al. 2005). Toutefois, comme détaillé dans la partie précédente, les processus d'évaporation-condensation fractionnent fortement les isotopes du cadmium. Ainsi, à ce jour, deux études ont réalisé un traçage de sources de contamination en utilisant la composition isotopique du cadmium dans des environnements impactés par des fonderies. Cloquet et al. (2006a) ont étudié la composition isotopique du cadmium dans la partie superficielle de sols situés à proximité d'une fonderie. Trois sources principales de cadmium ont été mises en évidence dans ces sols : l'agriculture qui représente en général moins de 10% du cadmium total, les résidus de fonderies et les poussières émises par les cheminées des hauts fourneaux qui sont le principal facteur de contamination (Cloquet et al. 2006a). Plus récemment, Gao et al. (2013) se sont intéressés à la composition isotopique des sédiments d'une rivière potentiellement impactée par de multiples sources anthropiques de cadmium (extraction minière, fonderie et usine de recyclage de déchets électroniques). Les isotopes du cadmium ont permis d'identifier la fonderie comme une source majeure de contamination dans ces sédiments, avec l'influence à la fois des poussières émises par les cheminées et des résidus de fonderie (Gao et al. 2013).

### 4.2. Cuivre

Les nombreuses réactions qui affectent la composition isotopique du cuivre en lien avec ses changements de degré d'oxydation limitent son utilisation comme traceur de sources dans l'environnement. Des variations significatives de composition isotopique ont été mesurées entre plusieurs cours d'eau impactés par d'anciennes mines situées sur un même bassin versant ( $-1,41 \leq \delta^{65}\text{Cu} \leq +0,30\text{‰}$ , Borrok et al. 2007) et dans différents districts miniers ( $-0,7 \leq \delta^{65}\text{Cu} \leq +1,4\text{‰}$ , Borrok et al. 2008). Cependant, aucune variation journalière de  $\delta^{65}\text{Cu}$  n'a été observée en lien avec les cycles journaliers de cuivre dissous typique des cours d'eau impactés par un DMA (Borrok et al. 2008). Malgré les variations observées, l'isotopie du cuivre n'a pas été appliquée au traçage de source dans ce type d'environnement du fait des nombreux processus qui modifient la signature isotopique des sources. Par ailleurs, Thapalia

et al. (2010) ont étudié les isotopes du cuivre dans des sédiments de lac et ont trouvé une valeur de  $\delta^{65}\text{Cu}$  de  $+0,77 \pm 0,06\text{‰}$  pour le fond géochimique, de  $+0,94 \pm 0,10\text{‰}$  dans les sédiments déposés pendant la période d'activité d'une fonderie et de  $+0,82 \pm 0,12\text{‰}$  dans les sédiments récents impactés par l'urbanisation suggérant que leur application comme traceur de sources de contamination dans ce contexte était réalisable.

#### 4.3. Mercure

Malgré les nombreux processus qui fractionnent les isotopes du mercure dans les milieux aquatiques, plusieurs études récentes ont montré leur potentiel pour tracer les sources de mercure. Ces études se sont intéressées à des sols situés à proximité de fonderie et de zones urbaine et industrielle (Estrade et al. 2010, 2011), à des sédiments de réservoir impactés par une industrie chimique (Feng et al. 2010) et à des sédiments de rivière, de lac et de baies situés en aval de région minière ou à proximité de fonderies (Foucher et al. 2009, 2013; Sonke et al. 2010; Gehrke et al. 2011; Jackson et al. 2013; Ma et al. 2013; Yin et al. 2013).

Par exemple, Foucher et al. (2009) ont mesuré la composition isotopique des sédiments des rivières Soča et Isonzo et du golfe de Trieste impactés par une des plus importantes mines mondiales de mercure (Slovénie). La signature isotopique associée à l'activité minière est préservée dans les sédiments de rivière jusque dans le golfe de Trieste où plus de 90% du mercure présent dans les sédiments à proximité de l'embouchure de la rivière étaient issus de la zone minière, cette part diminuait autour de 40-50% dans les sédiments du golfe plus éloignés de l'embouchure. De façon similaire, Gehrke et al. (2011) ont constaté deux contributions isotopiques distinctes dans les sédiments de la baie de San Francisco. La contamination en mercure des sédiments provenait principalement (1) des résidus de grillage du cinabre localisés au niveau des mines de mercure et (2) du mercure élémentaire produit par ces mines qui est utilisé dans les mines d'or et les industries de la région.

Par ailleurs, en 2010, Sonke et al. ont comparé la composition isotopique du mercure de sédiments de tourbière et de réservoir impactés respectivement par les retombées atmosphériques d'une fonderie de Zn en Belgique et par les effluents de résidus d'une fonderie de Zn en France. Ces auteurs ont montré que dans les deux cas, la signature isotopique des sédiments contaminés était fractionnée par rapport à la valeur du fond géochimique. La signature isotopique des sédiments impactés par les effluents est plus lourde

( $\delta^{202}\text{Hg} = +0,22 \pm 0,52\text{‰}$ ) que celle des sédiments impactés par une contamination atmosphérique ( $\delta^{202}\text{Hg} = -0,07 \pm 0,34\text{‰}$ ) ce qui est cohérent avec les fractionnements observés lors du traitement du cinabre (§3.5.).

Enfin, Foucher et al. (2013) ont étudié la composition isotopique du mercure dans différents compartiments d'un petit bassin versant impacté par une ancienne mine d'Au-Ag. La signature isotopique des déchets miniers était similaire à celle des eaux de drainage des terrils et des eaux souterraines contaminées, mettant ainsi en évidence la prédominance des déchets miniers comme source de contamination dans les eaux souterraines et de surface. En revanche, la signature isotopique du mercure dans la phase dissoute et les sédiments augmentait progressivement dans le cours d'eau dû à des processus de réduction et de volatilisation du mercure limitant ainsi l'utilisation de ses isotopes comme traceur de sources dans l'hydrosystème aval.

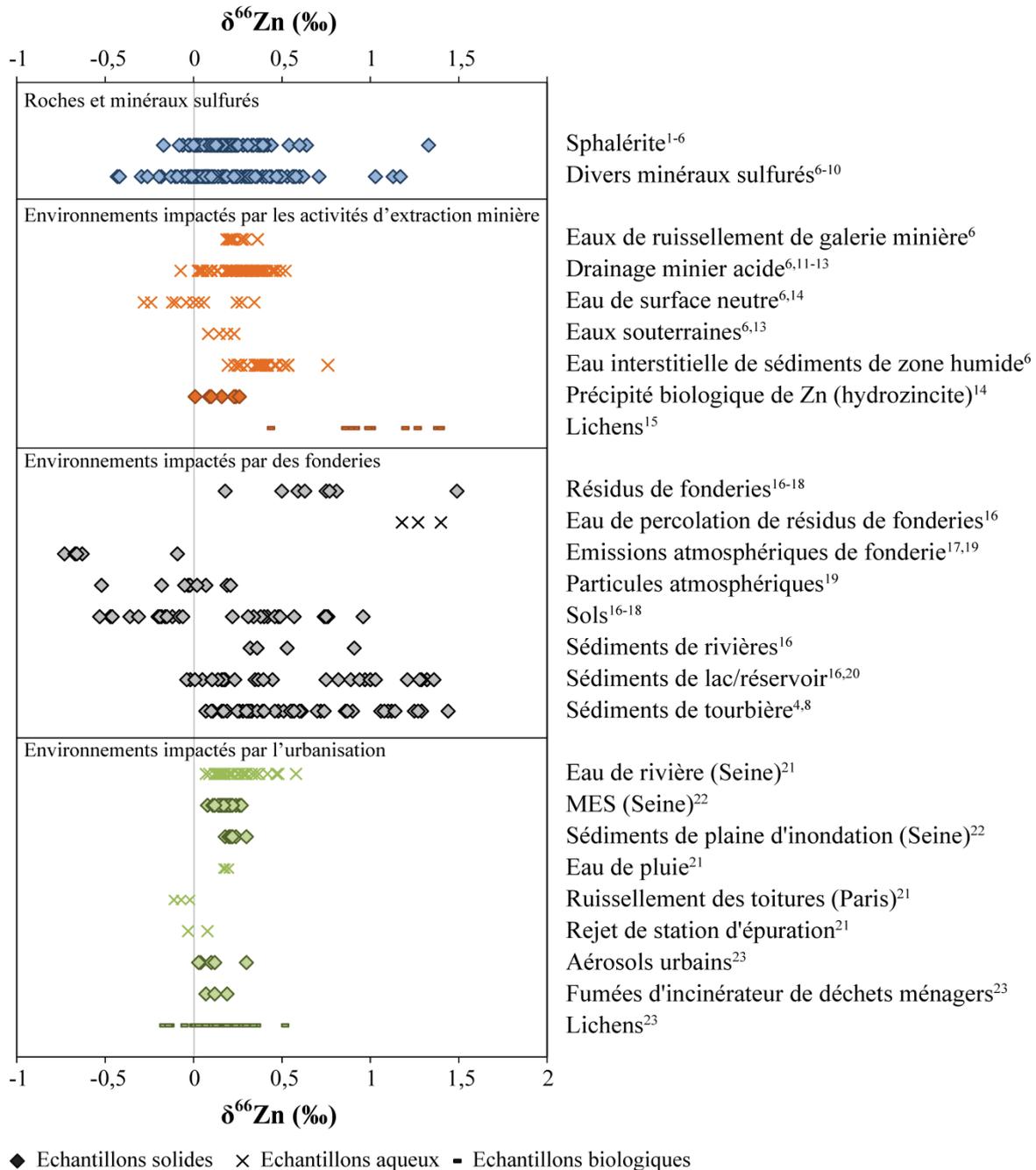
#### 4.4. Zinc

Les isotopes du zinc ont été particulièrement utilisés pour identifier et suivre ses sources anthropiques dans différents contextes de contamination (extraction minière, fonderies, zones urbaines) et dans différents types d'échantillons (eau, matières en suspension, sédiments, sols, échantillons anthropiques et biologiques) ; une synthèse des compositions isotopiques du zinc ( $\delta^{66}\text{Zn}$ ) rapportées dans ces études est présentée en Figure 4.

Le principal minerai de zinc exploité est la sphalérite ( $\text{ZnS}$ ), plusieurs études ont rapporté sa composition isotopique ainsi que celle de divers minéraux et roches sulfurés issus de gisements métallifères (Maréchal et al. 1999; Albarede 2004; Mason et al. 2005; Wilkinson et al. 2005; Sonke et al. 2008; Kelley et al. 2009; Zhou et al. 2014) et d'un système hydrothermal actif (John et al. 2008). La sphalérite a une composition isotopique  $\delta^{66}\text{Zn}$  comprise entre -0,17 et +1,33‰ avec la majorité des valeurs comprises entre -0,17 et +0,64‰ (Figure 4). Cette gamme de variation est comparable à celle observée dans les autres minéraux et roches sulfurés ( $-0,43\text{‰} \leq \delta^{66}\text{Zn} \leq +1,17\text{‰}$ ).

La composition isotopique de rivières drainant des zones minières a été étudiée par Borrok et al. (2007, 2008, 2009) et Aranda et al. (2012). Des variations significatives de composition isotopique du zinc dissous ont été rapportées dans des cours d'eau impactés par des DMA situés dans différents districts miniers aux Etats-Unis et en Espagne ( $+0,02\text{‰} \leq \delta^{66}\text{Zn} \leq +0,46\text{‰}$ , Borrok et al. 2008). Des signatures isotopiques légèrement

différentes ont été mises en évidence au sein d'un même district minier ; par exemple, des valeurs de  $\delta^{66}\text{Zn}$  comprises entre +0,31‰ et +0,49‰ ont été mesurées dans le district minier de Silverton aux Etats Unis (Borrok et al. 2007).



**Figure 4 : Composition isotopique du zinc dans des minéraux et roches sulfurés (complété à partir de Sonke et al., 2008) et de divers échantillons environnementaux impactés par des activités anthropiques**

Références : <sup>1</sup>Maréchal et al. 1999; <sup>2</sup>Albarede 2004; <sup>3</sup>Wilkinson et al. 2005; <sup>4</sup>Sonke et al. 2008; <sup>5</sup>Kelley et al. 2009; <sup>6</sup>Aranda et al. 2012; <sup>7</sup>Mason et al. 2005; <sup>8</sup>Weiss et al. 2007; <sup>9</sup>John et al. 2008; <sup>10</sup>Zhou et al. 2014; <sup>11</sup>Borrok et al. 2007; <sup>12</sup>Borrok et al. 2008; <sup>13</sup>Borrok et al. 2009; <sup>14</sup>Wanty et al. 2013; <sup>15</sup>Dolgopolova et al. 2006; <sup>16</sup>Sivry et al. 2008; <sup>17</sup>Bigalke et al. 2010; <sup>18</sup>Juillot et al. 2011; <sup>19</sup>Mattielli et al. 2009; <sup>20</sup>Thapalia et al. 2010; <sup>21</sup>Chen et al. 2008; <sup>22</sup>Chen et al. 2009; <sup>23</sup>Cloquet et al. 2006b.

Par ailleurs, les variations journalières de concentration en zinc dissous rencontrées dans les cours d'eau affectés par un DMA en réponse aux processus photochimiques qui modifient sa répartition dissous-particulaire (Partie A, §3.3.b) ne semblaient pas affecter de manière significative la composition isotopique du zinc dissous (Borrok et al. 2008). Seul un cours d'eau présentant d'importantes fluctuations de concentration en zinc dissous montrait des variations journalières de signature isotopique ( $-0.18\text{‰} \leq \delta^{66}\text{Zn} \leq +0,25\text{‰}$ ) avec une incorporation préférentielle des isotopes légers dans la phase solide. Ce comportement n'était pas cohérent avec le fractionnement isotopique observé lors de l'adsorption du zinc sur les oxyhydroxydes de fer. Ce fractionnement a été attribué à l'absorption du zinc par les micro-organismes ; toutefois, l'origine de ce fractionnement restait à élucider (Borrok et al. 2008).

Borrok et al. (2009) ont testé le potentiel des isotopes du zinc pour tracer les sources et/ou les mécanismes de transport dans un petit bassin versant impacté par plusieurs DMA d'origine distincte. Dans ce système, le zinc dissous montrait un comportement conservatif lié au caractère acide du cours d'eau, ainsi la signature isotopique du zinc dans le cours d'eau aval résultait d'un mélange conservatif de plusieurs sources : le zinc issu d'un marécage contaminé présentait des signatures plus lourdes ( $\delta^{66}\text{Zn} > +0,4\text{‰}$ ) que les eaux acides drainant des résidus miniers ( $\delta^{66}\text{Zn} \sim +0,2\text{‰}$ ), ces dernières étant la source majeure de zinc du bassin. En 2012, Aranda et al. ont mené une étude similaire sur un autre petit bassin versant impacté par une ancienne mine d'Ag-Pb. Contrairement aux résultats de Borrok et al. (2009), la signature isotopique du zinc dans les eaux de surface était homogène avec une valeur de  $\delta^{66}\text{Zn}$  comprise entre 0,20 et 0,30‰. Bien que la caractérisation géochimique des eaux ait mis en évidence deux origines principales pour le zinc dans ce bassin (eaux de drainage neutres des galeries et eaux de drainage acides des résidus miniers), la composition isotopique uniforme reflétait probablement une source primaire unique de zinc. Dans cette étude, l'atténuation des concentrations en zinc dissous lors du passage des eaux de surface dans une zone humide ne modifiait pas sa composition isotopique. Par contre, les eaux interstitielles dans les sédiments de ce marécage présentaient des signatures plus lourdes probablement liées aux processus qui affectent le zinc dans cette zone (adsorption sur les particules de sol, complexation avec la matière organique dissoute, absorption par les plantes,...) (Aranda et al. 2012).

Par ailleurs, les isotopes du zinc ont été utilisés à plusieurs reprises pour étudier la contamination de différents compartiments environnementaux au voisinage de fonderies : des sédiments de tourbières (Weiss et al. 2007; Sonke et al. 2008), des sols (Bigalke et al. 2010;

Juillot et al. 2011) et des sédiments de lac et de réservoir (Sivry et al. 2008; Thapalia et al. 2010). L'influence anthropique sur la signature isotopique du zinc dans les profils de sol ou de sédiment était nettement visible dans ces environnements contaminés. Cependant, Weiss et al. (2007), Bigalke et al. (2010) et Juillot et al. (2011) ont mentionné une perturbation du signal isotopique en lien avec les processus diagénétiques ou pédologiques et le prélèvement par les plantes. Au contraire, Sivry et al. (2008), Sonke et al. (2008) et Thapalia et al. (2010) n'ont pas relevé de fractionnement isotopique lié à ces processus et interprètent les variations isotopiques le long des profils sédimentaires comme une variation temporelle de signature isotopique du zinc enregistrée dans ces sédiments.

Sivry et al. (2008) ont montré que les sédiments d'un petit cours d'eau (Riou Mort, Lot, France) impacté par une ancienne usine de traitement de zinc avait une signature plus lourde ( $\delta^{66}\text{Zn} = +0,91\text{‰}$ ) que celle du fond géochimique local ( $\delta^{66}\text{Zn} = +0,31\text{‰}$ ) démontrant la contribution des résidus de fonderies dont la valeur de  $\delta^{66}\text{Zn}$  pouvait atteindre  $+1,49\text{‰}$ . De plus, les sédiments d'une carotte prélevée dans une retenue située 40 km en aval ont révélé des valeurs élevées de  $\delta^{66}\text{Zn}$  (de  $+0,75$  et  $+1,35\text{‰}$ ). L'évolution temporelle de la signature isotopique du zinc dans cette carotte a été corrélée aux changements de procédé métallurgique utilisé pour traiter le minerai de zinc. Ces évolutions technologiques ont conduit à l'amélioration du rendement d'extraction du zinc avec pour conséquence une augmentation de  $\delta^{66}\text{Zn}$  des résidus de fonderie (Sivry et al. 2008).

De plus, Thapalia et al. (2010) ont constaté une variation de  $\delta^{66}\text{Zn}$  de  $0,50\text{‰}$  en 500 ans dans une carotte sédimentaire de lac. Les sédiments les plus anciens ( $\sim 1450 - 1900$ ) étaient considérés comme représentatifs du fond géochimique et présentaient une valeur de  $\delta^{66}\text{Zn}$  de  $+0,39 \pm 0,09\text{‰}$ . Les sédiments déposés pendant la période d'activité d'une fonderie (1900-1985) montraient une signature plus faible ( $\delta^{66}\text{Zn} = +0,14 \pm 0,06\text{‰}$ ) influencée par le dépôt de particules émises par la fonderie. Enfin, les sédiments les plus récents révélaient une valeur encore abaissée de  $\delta^{66}\text{Zn}$  de  $0,00 \pm 0,10\text{‰}$ , cette signature pouvant être attribuée à des particules d'origine urbaine issues de l'usure des pneus et/ou d'émissions automobiles.

Enfin, l'isotopie du zinc a été utilisée pour caractériser les contaminations d'origine urbaine. Des lichens riches en zinc collectés aux alentours de la ville de Metz ont montré une composition isotopique comparable à celle des aérosols urbains et des fumées d'un incinérateur de déchets ménagers (Cloquet et al. 2006b). Par ailleurs, la signature isotopique du zinc dans la phase dissoute et dans les MES d'une rivière fortement anthropisée, la Seine, a

été étudiée par Chen et al. (2008, 2009). Une diminution de la valeur de  $\delta^{66}\text{Zn}$  a été observée d'amont en aval simultanément avec l'augmentation du facteur d'enrichissement du zinc : de 0,58‰ à 0,07‰ dans la phase dissoute et de 0,30‰ à 0,08‰ dans les MES. Du fait du caractère conservatif du zinc dans cette rivière, les auteurs ont pu identifier ses sources principales dans la Seine et calculer la proportion de zinc d'origine anthropique. Ainsi, le zinc anthropique comptait pour plus de 90% du zinc dissous total dans la Seine. Les eaux de ruissellement sur les toitures en zinc de Paris ont été identifiées comme une source majeure de contamination en zinc (Chen et al. 2008). La signature isotopique des MES était expliquée par un mélange de particules provenant de l'altération du bassin versant amont et de particules anthropiques provenant des stations de traitement des eaux usées et de déversoir d'orage. Dans la Seine à Paris, 70% du zinc particulaire serait donc d'origine anthropique (Chen et al. 2009).

#### 4.5. Antimoine

A l'heure actuelle, très peu d'études ont porté sur l'isotopie de l'antimoine et aucune d'entre elles ne s'est intéressée à son utilisation comme traceur de source dans l'environnement. Rouxel et al. (2003) ont été les premiers à mesurer sa composition isotopique dans un certain nombre de matériaux géologiques (sulfures hydrothermaux, basaltes, roches silicatées, sédiments de fonds marins) et environnementaux (eau de mer, sols, sédiments de rivière, échantillons anthropiques). Ces auteurs ont ainsi mis en évidence l'existence de variations naturelles de la composition isotopique de l'antimoine de l'ordre de  $\sim 18$  unités  $\epsilon$ . Ils ont également montré un important fractionnement isotopique lors de la réduction abiotique de Sb(V) en Sb(III) ( $\sim 9$  unités  $\epsilon$ ). Par ailleurs, une série d'études a porté sur la détermination de la composition isotopique de l'antimoine dans son principal minéral, la stibine ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ), et dans des verres antiques dans lesquels l'antimoine était utilisé comme agent opacifiant et décolorant afin de déterminer leur provenance (Lobo et al. 2012, 2013, 2014). Une gamme de variation de  $\epsilon^{123}\text{Sb}$  d'environ 10 unités  $\epsilon$  a été mise en évidence dans des échantillons de stibine issus de différentes régions du monde (Lobo et al. 2012).

Seules deux études présentent la signature isotopique en antimoine d'eaux de rivière contaminées par l'activité minière (Asaoka et al. 2011; Tanimizu et al. 2011). Un enrichissement en isotope lourd dans les eaux de drainage d'une mine d'antimoine par rapport à la stibine exploitée localement a été mis en évidence. Bien que le fractionnement associé à la dissolution de la stibine n'ait jamais été évalué, ce fractionnement a été attribué à une

adsorption préférentielle des isotopes légers à la surface des oxyhydroxydes de fer qui précipitent en aval du drainage minier (Tanimizu et al. 2011).

Ces quelques études ont démontré que l'isotopie de l'antimoine est un outil prometteur pour le traçage de sources et de processus dans l'environnement. Toutefois, les investigations ont été limitées par la faible concentration de l'antimoine dans les échantillons naturels ce qui rend délicates les techniques de préconcentration et de séparation chimique préalables à l'analyse isotopique.

Références bibliographiques

- Adra, A., Morin, G., Ona-Nguema, G., Menguy, N., Maillot, F., Casiot, C., Bruneel, O., Lebrun, S., Juillot, F., Brest, J., 2013. Arsenic scavenging by aluminum-substituted ferrihydrites in a circumneutral pH river impacted by acid mine drainage. *Environmental Science & Technology* 47, 12784–12792.
- Akcil, A., Koldas, S., 2006. Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *Journal of Cleaner Production* 14, 1139–1145.
- Albarede, F., 2004. The Stable Isotope Geochemistry of Copper and Zinc. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 55, 409–427.
- Aleksander-Kwaterczak, U., Helios-Rybicka, E., 2009. Contaminated sediments as a potential source of Zn, Pb, and Cd for a river system in the historical metalliferous ore mining and smelting industry area of South Poland. *Journal of Soils and Sediments* 9, 13–22.
- Araki, Y., Tanimizu, M., Takahashi, Y., 2009. Antimony isotopic fractionation during adsorption on ferrihydrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, A49.
- Aranda, S., Borrok, D.M., Wanty, R.B., Balistrieri, L.S., 2012. Zinc isotope investigation of surface and pore waters in a mountain watershed impacted by acid rock drainage. *Science of the Total Environment* 420, 202–213.
- Archer, C., Vance, D., Butler, I., 2004. Abiotic Zn isotope fractionations associated with ZnS precipitation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, A325.
- Asael, D., Matthews, A., Bar-Matthews, M., Halicz, L., 2007. Copper isotope fractionation in sedimentary copper mineralization (Timna Valley, Israel). *Chemical Geology* 243, 238–254.
- Asaoka, S., Takahashi, Y., Araki, Y., Tanimizu, M., 2011. Preconcentration method of antimony using modified thiol cotton fiber for isotopic analyses of antimony in natural samples. *Analytical Sciences* 27, 25–28.
- Aubague, M., Orgeval, J., Soulié, M., 1977. Les gîtes minéraux de la terminaison méridionale du Massif Central et de sa bordure languedocienne. *Bulletin du BRGM* 2, 141–181.
- Audry, S., 2003. Bilan géochimique du transport des éléments traces métalliques dans le système fluvial anthropisé Lot-Garonne-Gironde. Thèse Université de Bordeaux I. p.413.
- Audry, S., Schäfer, J., Blanc, G., Bossy, C., Lavaux, G., 2004a. Anthropogenic components of heavy metal (Cd, Zn, Cu, Pb) budgets in the Lot-Garonne fluvial system (France). *Applied Geochemistry* 19, 769–786.
- Audry, S., Schäfer, J., Blanc, G., Jouanneau, J.-M., 2004b. Fifty-year sedimentary record of heavy metal pollution (Cd, Zn, Cu, Pb) in the Lot River reservoirs (France). *Environmental Pollution* 132, 413–426.
- Audry, S., Blanc, G., Schäfer, 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., Blanc, G., 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.
- Audry, S., Grosbois, C., Bril, H., Schäfer, J., Kierczak, J., Blanc, G., 2010. Post-depositional redistribution of trace metals in reservoir sediments of a mining/smelting-impacted watershed (the Lot River, SW France). *Applied Geochemistry* 25, 778–794.
- Axtmann, E., Luoma, S., 1991. Large-scale distribution of metal contamination in the fine-grained sediments of the Clark Fork River, Montana, U.S.A. *Applied Geochemistry* 6, 75–88.
- Ayrault, S., Roy-Barman, M., Le Cloarec, M.-F., Priadi, C.R., Bonté, P., Göpel, C., 2012. Lead contamination of the Seine River, France: geochemical implications of a historical perspective. *Chemosphere* 87, 902–910.
- Baeza, M., Ren, J., Krishnamurthy, S., Vaughan, T.C., 2010. Spatial distribution of antimony and arsenic levels in Manadas Creek, an urban tributary of the Rio Grande in Laredo, Texas. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 58, 299–314.

## Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

- Balistrieri, L.S., Seal, R.R., Piatak, N.M., Paul, B., 2007. Assessing the concentration, speciation, and toxicity of dissolved metals during mixing of acid-mine drainage and ambient river water downstream of the Elizabeth Copper Mine, Vermont, USA. *Applied Geochemistry* 22, 930–952.
- Balistrieri, L.S., Borrok, D.M., Wanty, R.B., Ridley, W.I., 2008. 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, 311–328.
- Balistrieri, L.S., Nimick, D.A., Mebane, C.A., 2012. Assessing time-integrated dissolved concentrations and predicting toxicity of metals during diel cycling in streams. *Science of the Total Environment* 425, 155–168.
- Banks, D., Younger, P.L., Aresen, R.-T., Iverse, E.R., Banks, S.B., 1997. Mine-water chemistry: the good, the bad and the ugly. *Environmental Geology* 32, 157–174.
- Barling, J., Anbar, A.D., 2004. Molybdenum isotope fractionation during adsorption by manganese oxides. *Earth and Planetary Science Letters* 217, 315–329.
- Bigalke, M., Weyer, S., Kobza, J., Wilcke, W., 2010. Stable Cu and Zn isotope ratios as tracers of sources and transport of Cu and Zn in contaminated soil. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 6801–6813.
- Bigham, J.M., Schwertmann, U., Pfab, G., 1996. Influence of pH on mineral speciation in a bioreactor simulating acid mine drainage. *Applied Geochemistry* 11, 845–849.
- Bindler, R., Segerström, U., Pettersson-Jensen, I.-M., Berg, A., Hansson, S., Holmström, H., Olsson, K., Renberg, I., 2011. Early medieval origins of iron mining and settlement in central Sweden: multiproxy analysis of sediment and peat records from the Norberg mining district. *Journal of Archaeological Science* 38, 291–300.
- Bird, G., Brewer, P.A., Macklin, M.G., Balteanu, D., Driga, B., Serban, M., Zaharia, S., 2003. The solid state partitioning of contaminant metals and As in river channel sediments of the mining affected Tisa drainage basin, northwestern Romania and eastern Hungary. *Applied Geochemistry* 18, 1583–1595.
- Bird, G., Brewer, P.A., Macklin, M.G., Nikolova, M., Kotsev, T., Mollov, M., Swain, C., 2010. Pb isotope evidence for contaminant-metal dispersal in an international river system: The lower Danube catchment, Eastern Europe. *Applied Geochemistry* 25, 1070–1084.
- Blake, W.H., Walsh, R.P.D., Barnsley, M.J., Palmer, G., Dyrinda, P., James, J.G., 2003. Heavy metal concentrations during storm events in a rehabilitated industrialized catchment. *Hydrological Processes* 17, 1923–1939.
- Blodau, C., 2006. A review of acidity generation and consumption in acidic coal mine lakes and their watersheds. *Science of the Total Environment* 369, 307–332.
- Borch, T., Kretzschmar, R., Kappler, A., Cappellen, P. Van, Ginder-Vogel, M., Voegelin, A., Campbell, K., 2010. Biogeochemical redox processes and their impact on contaminant dynamics. *Environmental Science & Technology* 44, 15–23.
- Borrok, D., Wanty, R., Ridley, W., Wolf, R., Lamothe, P., Adams, M., 2007. Separation of copper, iron, and zinc from complex aqueous solutions for isotopic measurement. *Chemical Geology* 242, 400–414.
- Borrok, D.M., Nimick, D.A., Wanty, R.B., Ridley, W.I., 2008. Isotopic variations of dissolved copper and zinc in stream waters affected by historical mining. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 329–344.
- Borrok, D.M., Wanty, R.B., Ian Ridley, W., Lamothe, P.J., Kimball, B.A., Verplanck, P.L., Runkel, R.L., 2009. Application of iron and zinc isotopes to track the sources and mechanisms of metal loading in a mountain watershed. *Applied Geochemistry* 24, 1270–1277.
- Boyle, R., Jonasson, I., 1984. The geochemistry of antimony and its use as an indicator element in geochemical prospecting. *Journal of Geochemical Exploration* 20, 223–302.
- Bradley, S., Lewin, J., 1982. Transport of heavy metals on suspended sediments under high flow conditions in a mineralised region of Wales. *Environmental Pollution* 4, 257–267.
- BRGM, ADES portail national d'Accès aux Données sur les Eaux Souterraines. Dernier accès le 30/08/14, [www.ades.eaufrance.fr](http://www.ades.eaufrance.fr).

## Références bibliographiques

- BRGM, SIG Mines. Dernier accès le 12/09/14, <http://sigminesfrancebrgmfr/>.
- BRGM, 1997. Les résidus miniers français: typologie et principaux impacts environnementaux potentiels. Rapport R 39503, p.83.
- BRGM, 2006. Blum A., Brenot A., Chery L., Sonney R. Identification des zones à risque de fond géochimique élevé en éléments traces dans les cours d'eau et les eaux souterraines du bassin Rhône – Méditerranée et Corse. Rapport de phase 2. Caractérisation des secteurs à risque. Rapport RP-54530-FR, p.137.
- Buffle, J., Van Leeuwen, H., 1992. Environmental particles: 1, in: Environmental Analytical and Physical Chemistry Series. Lewis Publishers, London, p.554.
- Byrne, P., Reid, I., Wood, P.J., 2010. Sediment geochemistry of streams draining abandoned lead/zinc mines in central Wales: the Afon Twymyn. *Journal of Soils and Sediments* 10, 683–697.
- Byrne, P., Wood, P.J., Reid, I., 2012. The Impairment of River Systems by Metal Mine Contamination: A Review Including Remediation Options. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 42, 2017–2077.
- Byrne, P., Reid, I., Wood, P.J., 2013. Stormflow hydrochemistry of a river draining an abandoned metal mine: the Afon Twymyn, central Wales. *Environmental Monitoring and Assessment* 185, 2817–2832.
- Cacaly, S., Marechal, C., Juillot, F., Guyot, F., Benedetti, M., 2004. Zn isotopes fractionation upon sorption and precipitation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, A366–A366.
- Cánovas, C.R., Hubbard, C.G., Olías, M., Nieto, J.M., Black, S., Coleman, M.L., 2008. Hydrochemical variations and contaminant load in the Río Tinto (Spain) during flood events. *Journal of Hydrology* 350, 25–40.
- Cánovas, C.R., Olías, M., Sarmiento, A.M., Nieto, J.M., Galván, L., 2012. Pollutant transport processes in the Odiel River (SW Spain) during rain events. *Water Resources Research* 48, W06508.
- Carbone, C., Dinelli, E., Marescotti, P., Gasparotto, G., Lucchetti, G., 2013. The role of AMD secondary minerals in controlling environmental pollution: Indications from bulk leaching tests. *Journal of Geochemical Exploration* 132, 188–200.
- Casiot, C., Lebrun, S., Morin, G., Bruneel, O., Personné, J.C., Elbaz-Poulichet, F., 2005. Sorption and redox processes controlling arsenic fate and transport in a stream impacted by acid mine drainage. *Science of the Total Environment* 347, 122–130.
- Casiot, C., Ujevic, M., Munoz, M., Seidel, J.L., Elbaz-Poulichet, F., 2007. Antimony and arsenic mobility in a creek draining an antimony mine abandoned 85 years ago (upper Orb basin, France). *Applied Geochemistry* 22, 788–798.
- Casiot, C., Egal, M., Elbaz-Poulichet, F., Bruneel, O., Bancon-Montigny, C., Cordier, M.-A., Gomez, E., Aliaume, C., 2009. Hydrological and geochemical control of metals and arsenic in a Mediterranean river contaminated by acid mine drainage (the Amous River, France); preliminary assessment of impacts on fish (*Leuciscus cephalus*). *Applied Geochemistry* 24, 787–799.
- Casiot, C., Egal, M., Bruneel, O., Verma, N., Parmentier, M., Elbaz-Poulichet, F., 2011. Predominance of aqueous Tl (I) species in the river system downstream from the abandoned Carnoules Mine (Southern France). *Environmental Science & Technology* 45, 2056–2064.
- Chang, T.-L., Qian, Q.-Y., Zhao, M.-T., Wang, J., 1993. The isotopic abundance of antimony. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* 123, 77–82.
- Chen, J., Gaillardet, J., Louvat, P., 2008. Zinc Isotopes in the Seine River Waters, France: A Probe of Anthropogenic Contamination. *Environmental Science & Technology* 42, 6494–6501.
- Chen, J., Gaillardet, J., Louvat, P., Huon, S., 2009. Zn isotopes in the suspended load of the Seine River, France: Isotopic variations and source determination. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 4060–4076.
- Chen, J.-B., Gaillardet, J., Dessert, C., Villemant, B., Louvat, P., Crispi, O., Birck, J.-L., Wang, Y.-N., 2014. Zn isotope compositions of the thermal spring waters of La Soufrière volcano, Guadeloupe Island. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 127, 67–82.

## Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

- Cherry, D.S., Currie, R.J., Soucek, D.J., Latimer, H.A., Trent, G.C., 2001. An integrative assessment of a watershed impacted by abandoned mined land discharges. *Environmental Pollution* 111, 377–388.
- Clayton, R., Hudson-Edwards, K., Houghton, S., 2005. Isotopic effects during Cu sorption onto goethite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, A216–A216.
- Cloquet, C., Rouxel, O., Carignan, J., Libourel, G., 2005. 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. *Geostandards and Geoanalytical Research* 29, 95–106.
- Cloquet, C., Carignan, J., Libourel, G., Sterckeman, T., Perdrix, E., 2006a. Tracing Source Pollution in Soils Using Cadmium and Lead Isotopes. *Environmental Science & Technology* 40, 2525–2530.
- Cloquet, C., Carignan, J., Libourel, G., 2006b. Isotopic composition of Zn and Pb atmospheric depositions in an urban/Periurban area of northeastern France. *Environmental Science & Technology* 40, 6594–6600.
- Coulthard, T.J., Macklin, M.G., 2003. Modeling long-term contamination in river systems from historical metal mining. *Geology* 31, 451–454.
- Coynel, A., Schäfer, J., Hurtrez, J.-E., Dumas, J., Etcheber, H., Blanc, G., 2004. Sampling frequency and accuracy of SPM flux estimates in two contrasted drainage basins. *Science of the Total Environment* 330, 233–247.
- Coynel, A., Schäfer, J., Blanc, G., Bossy, C., 2007a. Scenario of particulate trace metal and metalloid transport during a major flood event inferred from transient geochemical signals. *Applied Geochemistry* 22, 821–836.
- Coynel, A., Schäfer, J., Dabrin, A., Girardot, N., Blanc, G., 2007b. Groundwater contributions to metal transport in a small river affected by mining and smelting waste. *Water research* 41, 3420–3428.
- Culioli, J.-L., Calendini, S., Mori, C., Orsini, A., 2009. Arsenic accumulation in a freshwater fish living in a contaminated river of Corsica, France. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 72, 1440–1445.
- David, A., Bancon-Montigny, C., Salles, C., Rodier, C., Tournoud, M.-G., 2012. Contamination of riverbed sediments by hazardous substances in the Mediterranean context: Influence of hydrological conditions. *Journal of Hydrology* 468–469, 76–84.
- Dawson, E.J., Macklin, M.G., 1998. Speciation of heavy metals on suspended sediment under high flow conditions in the River Aire, West Yorkshire, UK. *Hydrological Processes* 12, 1483–1494.
- Demchak, J., Skousen, J., McDonald, L.M., 2004. Longevity of acid discharges from underground mines located above the regional water table. *Journal of Environmental Quality* 33, 656–668.
- Dennis, I.A., Macklin, M.G., Coulthard, T.J., Brewer, P.A., 2003. The impact of the October–November 2000 floods on contaminant metal dispersal in the River Swale catchment, North Yorkshire, UK. *Hydrological Processes* 17, 1641–1657.
- Dittmar, T., 2004. Hydrochemical processes controlling arsenic and heavy metal contamination in the Elqui river system (Chile). *Science of the Total Environment* 325, 193–207.
- 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.
- Edraki, M., Golding, S.D., Baublys, K.A., Lawrence, M.G., 2005. Hydrochemistry, mineralogy and sulfur isotope geochemistry of acid mine drainage at the Mt. Morgan mine environment, Queensland, Australia. *Applied Geochemistry* 20, 789–805.
- Egal, M., Casiot, C., Morin, G., Elbaz-Poulichet, F., Cordier, M.-A., Bruneel, O., 2010. An updated insight into the natural attenuation of As concentrations in Reigous Creek (southern France). *Applied Geochemistry* 25, 1949–1957.
- Ehrlich, S., Butler, I., Halicz, L., Rickard, D., Oldroyd, A., Matthews, A., 2004. Experimental study of the copper isotope fractionation between aqueous Cu(II) and covellite, CuS. *Chemical Geology* 209, 259–269.

## Références bibliographiques

- Elbaz-Poulichet, F., Holliger, P., Martin, J.M., Petit, D., 1986. Stable lead isotopes ratios in major French rivers and estuaries. *Science of The Total Environment* 54, 61–76.
- Elbaz-Poulichet, F., Morley, N.H., Beckers, J.-M., Nomerange, P., 2001. Metal fluxes through the Strait of Gibraltar: the influence of the Tinto and Odiel rivers (SW Spain). *Marine Chemistry* 73, 193–213.
- Ellis, A., Johnson, T., Bullen, T., 2004. Using chromium stable isotope ratios to quantify Cr (VI) reduction: lack of sorption effects. *Environmental Science & Technology* 38, 3604–3607.
- Estrade, N., Carignan, J., Sonke, J.E., Donard, O.F.X., 2009. Mercury isotope fractionation during liquid–vapor evaporation experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 2693–2711.
- Estrade, N., Carignan, J., Donard, O.F.X., 2010. Isotope tracing of atmospheric mercury sources in an urban area of northeastern France. *Environmental Science & Technology* 44, 6062–6067.
- Estrade, N., Carignan, J., Donard, O.F.X., 2011. Tracing and quantifying anthropogenic mercury sources in soils of northern France using isotopic signatures. *Environmental Science & Technology* 45, 1235–1242.
- Ettler, V., Mihaljevic, M., Sebek, O., Molek, M., Grygar, T., Zeman, J., 2006. Geochemical and Pb isotopic evidence for sources and dispersal of metal contamination in stream sediments from the mining and smelting district of Příbram, Czech Republic. *Environmental Pollution* 142, 409–417.
- Evangelou, V.P., Zhang, Y.L., 1995. A review: Pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 25, 141–199.
- Farag, A.M., Woodward, D.F., Goldstein, J.N., Brumbaugh, W., Meyer, J.S., 1998. Concentrations of Metals Associated with Mining Waste in Sediments, Biofilm, Benthic Macroinvertebrates, and Fish from the Coeur d’Alene River Basin, Idaho. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 34, 119–127.
- Feng, X., Foucher, D., Hintelmann, H., Yan, H., He, T., Qiu, G., 2010. Tracing mercury contamination sources in sediments using mercury isotope compositions. *Environmental Science & Technology* 44, 3363–3368.
- Fernandez, A., Borrok, D.M., 2009. Fractionation of Cu, Fe, and Zn isotopes during the oxidative weathering of sulfide-rich rocks. *Chemical Geology* 264, 1–12.
- Ferrand, E., Eyrolle, F., Radakovitch, O., Provansal, M., Dufour, S., Vella, C., Raccasi, G., Gurriaran, R., 2012. Historical levels of heavy metals and artificial radionuclides reconstructed from overbank sediment records in lower Rhône River (South-East France). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 82, 163–182.
- Filella, M., Belzile, N., Chen, Y., 2002. Antimony in the environment: a review focused on natural waters: II. Relevant solution chemistry. *Earth-Science Reviews* 59, 265–285.
- Filella, M., Philippo, S., Belzile, N., Chen, Y., Quentel, F., 2009. Natural attenuation processes applying to antimony: a study in the abandoned antimony mine in Goesdorf, Luxembourg. *Science of the Total Environment* 407, 6205–6216.
- Foster, I.D.L., Charlesworth, S.M., 1996. Heavy metals in the hydrological cycle: trends and explanation. *Hydrological Processes* 10, 227–261.
- Foucher, D., Ogrinc, N., Hintelmann, H., 2009. Tracing mercury contamination from the Idrija mining region (Slovenia) to the Gulf of Trieste using Hg isotope ratio measurements. *Environmental Science & Technology* 43, 33–39.
- Foucher, D., Hintelmann, H., Al, T.A., MacQuarrie, K.T., 2013. Mercury isotope fractionation in waters and sediments of the Murray Brook mine watershed (New Brunswick, Canada): Tracing mercury contamination and transformation. *Chemical Geology* 336, 87–95.
- Foulds, S.A., Brewer, P.A., Macklin, M.G., Haresign, W., Betson, R.E., Rassner, S.M.E., 2014. Flood-related contamination in catchments affected by historical metal mining: an unexpected and emerging hazard of climate change. *Science of the Total Environment* 476–477, 165–180.
- Fuge, R., Laidlaw, I.M., Perkins, W.T., Rogers, K.P., 1991. The influence of acidic mine and spoil drainage on water quality in the mid-Wales area. *Environmental Geochemistry and Health* 13, 70–75.
- Fuller, C., Davis, J., 1989. Influence of coupling of sorption and photosynthetic processes on trace element cycles in natural waters. *Nature* 340, 52–54.

## Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

- Gaillardet, J., Viers, J., Dupré, B., 2003. Trace elements in river waters. *Treatise on Geochemistry* 5, 225–272.
- Galán, E., Gómez-Ariza, J., Gonzales, I., Fernandez-Caliani, J., Morales, E., Giraldez, I., 2003. Heavy metal partitioning in river sediments severely polluted by acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt. *Applied Geochemistry* 18, 409–421.
- Gale, N., Woodhead, A., Stos-Gale, Z., Walder, A., Bowen, I., 1999. Natural variations detected in the isotopic composition of copper: possible applications to archaeology and geochemistry. *International Journal of Mass Spectrometry* 184, 1–9.
- Gammons, C.H., Nimick, D.A., Parker, S.R., Cleasby, T.E., McCleskey, R.B., 2005. Diel behavior of iron and other heavy metals in a mountain stream with acidic to neutral pH: Fisher Creek, Montana, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 2505–2516.
- Gao, Y., Bradshaw, A.D., 1995. The containment of toxic wastes: II. Metal movement in leachate and drainage at Parc lead-zinc mine, North Wales. *Environmental Pollution* 90, 379–382.
- Gao, B., Zhou, H., Liang, X., Tu, X., 2013. Cd isotopes as a potential source tracer of metal pollution in river sediments. *Environmental Pollution* 181, 340–343.
- Gaynor, A., Gray, N.F., 2004. Trends in sediment metal concentrations in the River Avoca, South-east Ireland. *Environmental Geochemistry and Health* 26, 411–419.
- Gehrke, G.E., Blum, J.D., Marvin-DiPasquale, M., 2011. Sources of mercury to San Francisco Bay surface sediment as revealed by mercury stable isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 691–705.
- Gélabert, A., Pokrovsky, O.S., 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.
- GIEC, 2013. Résumé à l'intention des décideurs, Changements climatiques 2013 : Les éléments scientifiques. Contribution du Groupe de travail I au cinquième Rapport d'évaluation du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat [sous la direction de Stocker, T.F., Qin, D., Plattner, G.-K., Tignor, M., Allen, S.K., Boschung, J., Nauels, A., Xia, Y., Bex, V. et Midgley, P.M.]. Cambridge University Press, Cambridge, Royaume-Uni et New York (État de New York), États-Unis d'Amérique.
- Gocht, T., Moldenhauer, K., Püttmann, W., 2001. Historical record of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and heavy metals in floodplain sediments from the Rhine River (Hessisches Ried, Germany). *Applied Geochemistry* 16, 1707–1721.
- Goldberg, T., Archer, C., Vance, D., Poulton, S.W., 2009. Mo isotope fractionation during adsorption to Fe (oxyhydr)oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 6502–6516.
- Gosar, M., Miler, M., 2011. Anthropogenic metal loads and their sources in stream sediments of the Meža River catchment area (NE Slovenia). *Applied Geochemistry* 26, 1855–1866.
- Gray, N.F., 1998. Acid mine drainage composition and the implications for its impact on lotic systems. *Water Research* 32, 2122–2134.
- Gray, J.E., Pribil, M.J., Higuera, P.L., 2013. Mercury isotope fractionation during ore retorting in the Almadén mining district, Spain. *Chemical Geology* 357, 150–157.
- Grimalt, J.O., Ferrer, M., Macpherson, E., 1999. The mine tailing accident in Aznalcollar. *Science of the Total Environment* 242, 3–11.
- Grimshaw, D., Lewin, J., Fuge, R., 1976. Seasonal and short-term variations in the concentration and supply of dissolved zinc to polluted aquatic environments. *Environmental Pollution* 11, 1–7.
- Grosbois, C., Horowitz, A.J., Smith, J.J., Elrick, K.A., 2001. The effect of mining and related activities on the sediment-trace element geochemistry of Lake Coeur d'Alene, Idaho, USA. Part III. Downstream effects: the Spokane River Basin. *Hydrological Processes* 15, 855–875.
- Grosbois, C., Courtin-Nomade, A., Martin, F., Bril, H., 2007. Transportation and evolution of trace element bearing phases in stream sediments in a mining – Influenced basin (Upper Isle River, France). *Applied Geochemistry* 22, 2362–2374.

## Références bibliographiques

- Grosbois, C., Schäfer, J., Bril, H., Blanc, G., Bossy, A., 2009. Deconvolution of trace element (As, Cr, Mo, Th, U) sources and pathways to surface waters of a gold mining-influenced watershed. *Science of the Total Environment* 407, 2063–2076.
- Grosbois, C., Courtin-Nomade, A., Robin, E., Bril, H., Tamura, N., Schäfer, J., Blanc, G., 2011. Fate of arsenic-bearing phases during the suspended transport in a gold mining district (Isle river Basin, France). *Science of the Total Environment* 409, 4986–4999.
- Grosbois, C., Meybeck, M., Lestel, L., Lefèvre, I., Moatar, F., 2012. Severe and contrasted polymetallic contamination patterns (1900-2009) in the Loire River sediments (France). *Science of the Total Environment* 435-436, 290–305.
- Gulson, B.L., Tiller, K.G., Mizon, K.J., Merry, R.H., 1981. Use of Lead Isotopes in Soils To Identify the Source of Lead Contamination Near Adelaide, South Australia. *Environmental Science & Technology* 15, 691–696.
- He, M., Wang, X., Wu, F., Fu, Z., 2012. Antimony pollution in China. *Science of the Total Environment* 421-422, 41–50.
- Helgen, S.O., Moore, J.N., 1996. Natural Background Determination and Impact Quantification in Trace Metal-Contaminated River Sediments. *Environmental Science & Technology* 30, 129–135.
- Helios Rybicka, E., Adamiec, E., Aleksander-Kwaterczak, U., 2005. Distribution of trace metals in the Odra River system: Water–suspended matter–sediments. *Limnologica* 35, 185–198.
- Hiller, E., Lalinská, B., Chovan, M., Jurkovič, L., Klimko, T., Jankulár, M., Hovorič, R., Šottník, P., Flaková, R., Ženišová, Z., Ondrejková, I., 2012. Arsenic and antimony contamination of waters, stream sediments and soils in the vicinity of abandoned antimony mines in the Western Carpathians, Slovakia. *Applied Geochemistry* 27, 598–614.
- Horowitz, A., Elrick, K., 1987. The relation of stream sediment surface area, grain size and composition to trace element chemistry. *Applied Geochemistry* 2, 437–451.
- Horowitz, A., Elrick, K.A., 1993. Effect of mining and related activities on the sediment trace element geochemistry of Lake Ceur d'Alene, Idaho, USA. Part I: surface sediments. *Hydrological Processes* 7, 403–423.
- Hudson-Edwards, K.A., Macklin, M., Taylor, M., 1997. Historic metal mining inputs to Tees river sediment. *Science of the Total Environment* 194/195, 437–445.
- Hudson-Edwards, K.A., Macklin, M.G., Taylor, M.P., 1999a. 2000 years of sediment-borne heavy metal storage in the Yorkshire Ouse basin, NE England, UK. *Hydrological Processes* 13, 1087–1102.
- Hudson-Edwards, K.A., Schell, C., Macklin, M.G., 1999b. Mineralogy and geochemistry of alluvium contaminated by metal mining in the Rio Tinto area, southwest Spain. *Applied Geochemistry* 14, 1015–1030.
- Hudson-Edwards, K.A., Macklin, M.G., Miller, J.R., Lechler, P.J., 2001. Sources, distribution and storage of heavy metals in the Rio Pilcomayo, Bolivia. *Journal of Geochemical Exploration* 72, 229–250.
- Hudson-Edwards, K.A., 2003. Sources, mineralogy, chemistry and fate of heavy metal-bearing particles in mining-affected river systems. *Mineralogical Magazine* 67, 205–217.
- Hudson-Edwards, K. A., Jamieson, H.E., Lottermoser, B.G., 2011. Mine Wastes: Past, Present, Future. *Elements* 7, 375–380.
- Jackson, T.A., Telmer, K.H., Muir, D.C.G., 2013. Mass-dependent and mass-independent variations in the isotope composition of mercury in cores from lakes polluted by a smelter: Effects of smelter emissions, natural processes, and their interactions. *Chemical Geology* 352, 27–46.
- Jiskra, M., Wiederhold, J.G., Bourdon, B., Kretzschmar, R., 2012. Solution speciation controls mercury isotope fractionation of Hg(II) sorption to goethite. *Environmental Science & Technology* 46, 6654–6662.
- John, S.G., Rouxel, O.J., Craddock, P.R., Engwall, A.M., Boyle, E.A., 2008. Zinc stable isotopes in seafloor hydrothermal vent fluids and chimneys. *Earth and Planetary Science Letters* 269, 17–28.

## Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

- Johnson, T.M., Herbel, M.J., Bullen, T.D., Zawislanski, P.T., 1999. Selenium isotope ratios as indicators of selenium sources and oxyanion reduction. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 2775–2783.
- Johnson, D.B., Hallberg, K.B., 2003. The microbiology of acidic mine waters. *Research in Microbiology* 154, 466–473.
- Johnson, C.M., Beard, B.L., Albarede, F., 2004. Overview and General Concepts. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 55, 1–24.
- Johnson, D.B., Hallberg, K.B., 2005. Acid mine drainage remediation options: a review. *Science of the Total Environment* 338, 3–14.
- Jönsson, J., Jönsson, J., Lövgren, L., 2006. Precipitation of secondary Fe(III) minerals from acid mine drainage. *Applied Geochemistry* 21, 437–445.
- Jouvin, D., Weiss, D.J., Mason, T.F.M., Bravin, M.N., Louvat, P., Zhao, F., Ferec, F., Hinsinger, P., Benedetti, M.F., 2012. Stable isotopes of Cu and Zn in higher plants: evidence for Cu reduction at the root surface and two conceptual models for isotopic fractionation processes. *Environmental Science & Technology* 46, 2652–2660.
- Juillot, F., Maréchal, C., Ponthieu, M., Cacaly, S., Morin, G., Benedetti, M., Hazemann, J.L., Proux, O., Guyot, F., 2008. Zn isotopic fractionation caused by sorption on goethite and 2-Lines ferrihydrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 4886–4900.
- Juillot, F., Maréchal, C., Morin, G., Jouvin, D., Cacaly, S., Telouk, P., Benedetti, M.F., Ildefonse, P., Sutton, S., Guyot, F., Brown, G.E., 2011. Contrasting isotopic signatures between anthropogenic and geogenic Zn and evidence for post-depositional fractionation processes in smelter-impacted soils from Northern France. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 2295–2308.
- Kafantaris, F.-C.A., Borrok, D.M., 2014. Zinc isotope fractionation during surface adsorption and intracellular incorporation by bacteria. *Chemical Geology* 366, 42–51.
- Keith, D.C., Runnells, D.D., Esposito, K.J., Chermak, J.A., Levy, D.B., Hannula, S.R., Watts, M., Hall, L., 2001. Geochemical models of the impact of acidic groundwater and evaporative sulfate salts on Boulder Creek at Iron Mountain, California. *Applied Geochemistry* 16, 947–961.
- Kelley, K., Wilkinson, J., Chapman, J.B., Crowther, H.L., Weiss, D.J., 2009. Zinc isotopes in sphalerite from base metal deposits in the red dog district, northern Alaska. *Economic Geology* 104, 767–773.
- Khorasanipour, M., Tangestani, M.H., Naseh, R., Hajmohammadi, H., 2012. Chemical Fractionation and Contamination Intensity of Trace Elements in Stream Sediments at the Sarcheshmeh Porphyry Copper Mine, SE Iran. *Mine Water and the Environment* 31, 199–213.
- Kimball, B.A., Callender, E., Axtmann, E. V., 1995. Effects of colloids on metal transport in a river receiving acid mine drainage, upper Arkansas River, Colorado, U.S.A. *Applied Geochemistry* 10, 285–306.
- Kimball, B.E., Mathur, R., Dohnalkova, A.C., Wall, A.J., Runkel, R.L., Brantley, S.L., 2009. Copper isotope fractionation in acid mine drainage. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 1247–1263.
- Kraus, U., Wiegand, J., 2006. Long-term effects of the Aznalcóllar mine spill-heavy metal content and mobility in soils and sediments of the Guadiamar river valley (SW Spain). *Science of the Total Environment* 367, 855–871.
- Laslett, R., 1995. Concentrations of dissolved and suspended particulate Cd, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn in surface waters around the coasts of England and Wales and in adjacent seas. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 40, 67–85.
- Le Cloarec, M.-F., Bonte, P.H., Lestel, L., Lefèvre, I., Ayrault, S., 2011. Sedimentary record of metal contamination in the Seine River during the last century. *Physics and Chemistry of the Earth* 36, 515–529.
- Leblanc, M., Morales, J., Borrego, J., Elbaz-Poulichet, F., 2000. 4,500-Year-Old Mining Pollution in Southwestern Spain: Long-Term Implications for Modern Mining Pollution. *Economic Geology* 95, 655–662.
- Leenaers, H., 1989. The transport of heavy metals during flood events in the polluted river Geul (the Netherlands). *Hydrological Processes* 3, 325–338.

## Références bibliographiques

- Lobo, L., Devulder, V., Degryse, P., Vanhaecke, F., 2012. Investigation of natural isotopic variation of Sb in stibnite ores via multi-collector ICP-mass spectrometry – perspectives for Sb isotopic analysis of Roman glass. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 27, 1304–1310.
- Lobo, L., Degryse, P., Shortland, A., Vanhaecke, F., 2013. Isotopic analysis of antimony using multi-collector ICP-mass spectrometry for provenance determination of Roman glass. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 28, 1213–1219.
- Lobo, L., Degryse, P., Shortland, A., Eremin, K., Vanhaecke, F., 2014. Copper and antimony isotopic analysis via multi-collector ICP-mass spectrometry for provenancing ancient glass. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 29, 58–64.
- Ma, J., Hintelmann, H., Kirk, J.L., Muir, D.C.G., 2013. Mercury concentrations and mercury isotope composition in lake sediment cores from the vicinity of a metal smelting facility in Flin Flon, Manitoba. *Chemical Geology* 336, 96–102.
- MacKenzie, A., Pulford, I., 2002. Investigation of contaminant metal dispersal from a disused mine site at Tyndrum, Scotland, using concentration gradients and stable Pb isotope ratios. *Applied Geochemistry* 17, 1093–1103.
- Macklin, M.G., Klimek, K., 1992. Dispersal, storage and transformation of metal-contaminated alluvium in the upper Vistula basin, southwest Poland. *Applied Geography* 12, 7–30.
- Macklin, M.G., Hudson-Edwards, K.A., Dawson, E.J., 1997. The significance of pollution from historic metal mining in the Pennine orefields on river sediment contaminant fluxes to the North Sea. *Science of the Total Environment* 194-195, 391–397.
- Macklin, M., Brewer, P., Balteanu, D., 2003. The long term fate and environmental significance of contaminant metals released by the January and March 2000 mining tailings dam failures in Maramureş County, upper Tisa Basin, Romania. *Applied Geochemistry* 18, 241–257.
- Macklin, M.G., Brewer, P.A., Hudson-Edwards, K.A., Bird, G., Coulthard, T.J., Dennis, I.A., Lechler, P.J., Miller, J.R., Turner, J.N., 2006. A geomorphological approach to the management of rivers contaminated by metal mining. *Geomorphology* 79, 423–447.
- Maréchal, C., Télouk, P., Albarède, F., 1999. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chemical Geology* 156, 251–273.
- Marechal, C., Sheppard, S., 2002. Isotopic fractionation of Cu and Zn between chloride and nitrate solutions and malachite or smithsonite at 30 degrees and 50 degrees. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, A484–A484.
- Marron, D.C., 1992. Floodplain storage of mine tailings in the Belle Fourche river system: A sediment budget approach. *Earth Surface Processes and Landforms* 17, 675–685.
- Martin, J.-M., Meybeck, M., 1979. Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. *Marine Chemistry* 7, 173–206.
- 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., Schäfer, 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.
- Masson, M., Schäfer, J., Blanc, G., Pierre, A., 2007. Seasonal variations and annual fluxes of arsenic in the Garonne, Dordogne and Isle Rivers, France. *Science of the Total Environment* 373, 196–207.
- Mathur, R., Ruiz, J., Titley, S., Liermann, L., Buss, H., Brantley, S., 2005. Cu isotopic fractionation in the supergene environment with and without bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 5233–5246.
- Matthies, R., Krahe, L., Blowes, D.W., 2014. Zinc stable isotope fractionation upon accelerated oxidative weathering of sulfidic mine waste. *Science of the Total Environment* 487, 97–101.

## Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

- 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.
- Mattielli, N., Petit, J.C.J., Deboudt, K., Flament, P., Perdrix, E., Taillez, A., Rimetz-Planchon, J., Weis, D., 2009. Zn isotope study of atmospheric emissions and dry depositions within a 5 km radius of a Pb–Zn refinery. *Atmospheric Environment* 43, 1265–1272.
- Meybeck, M., Lestel, L., Bonté, P., Moilleron, R., Colin, J.L., Rousselot, O., Hervé, D., de Pontevès, C., Grosbois, C., Thévenot, D.R., 2007. Historical perspective of heavy metals contamination (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn) in the Seine River basin (France) following a DPSIR approach (1950-2005). *Science of the Total Environment* 375, 204–231.
- Mighanetara, K., Braungardt, C.B., Rieuwert, J.S., Azizi, F., 2009. Contaminant fluxes from point and diffuse sources from abandoned mines in the River Tamar catchment, UK. *Journal of Geochemical Exploration* 100, 116–124.
- Miller, J., 1997. The role of fluvial geomorphic processes in the dispersal of heavy metals from mine sites. *Journal of Geochemical Exploration* 58, 101–118.
- Miller, J.R., Hudson-Edwards, K.A., Lechler, P.J., Preston, D., Macklin, M.G., 2004. Heavy metal contamination of water, soil and produce within riverine communities of the Río Pilcomayo basin, Bolivia. *Science of the Total Environment* 320, 189–209.
- Miller, J.R., Lechler, P.J., Macklin, G., Germanoski, D., Villarroel, L.F., 2007. Evaluation of particle dispersal from mining and milling operations using lead isotopic fingerprinting techniques, Rio Pilcomayo Basin, Bolivia. *Science of the Total Environment* 384, 355–373.
- Miralles, J., Radakovitch, O., Cochran, J.K., Véron, A., Masqué, P., 2004. Multitracer study of anthropogenic contamination records in the Camargue, Southern France. *Science of the Total Environment* 320, 63–72.
- Mitchell, K., Couture, R.-M., Johnson, T.M., Mason, P.R.D., Van Cappellen, P., 2013. Selenium sorption and isotope fractionation: Iron(III) oxides versus iron(II) sulfides. *Chemical Geology* 342, 21–28.
- Moeller, K., Schoenberg, R., Pedersen, R.-B., Weiss, D., Dong, S., 2012. Calibration of the New Certified Reference Materials ERM-AE633 and ERM-AE647 for Copper and IRMM-3702 for Zinc Isotope Amount Ratio Determinations. *Geostandards and Geoanalytical Research* 36, 177–199.
- Monna, F., Hamer, K., Lévêque, J., Sauer, M., 2000. Pb isotopes as a reliable marker of early mining and smelting in the Northern Harz province (Lower Saxony, Germany). *Journal of Geochemical Exploration* 68, 201–210.
- Monna, F., Camizuli, E., Revelli, P., Biville, C., Thomas, C., Losno, R., Scheifler, R., Bruguier, O., Baron, S., Chateau, C., Ploquin, A., Alibert, P., 2011. Wild brown trout affected by historical mining in the Cévennes National Park, France. *Environmental Science & Technology* 45, 6823–6830.
- Moore, J., Luoma, S., 1990. Hazardous wastes from large-scale metal extraction. A case study. *Environmental Science & Technology* 24, 1278–1285.
- Morillo, J., Usero, J., Gracia, I., 2002. Partitioning of metals in sediments from the Odiel River (Spain). *Environment International* 28, 263–271.
- Moynier, F., Pichat, S., Pons, M.-L., Fike, D., Balter, V., Albarède, F., 2009. Isotopic fractionation and transport mechanisms of Zn in plants. *Chemical Geology* 267, 125–130.
- Müller, J., Ruppert, H., Muramatsu, Y., Schneider, J., 2000. Reservoir sediments—a witness of mining and industrial development (Malter Reservoir, eastern Erzgebirge, Germany). *Environmental Geology* 39, 1341–1351.
- Nagorski, S., Moore, J., David, S., 2002. Distribution of metals in water and bed sediment in a mineral-rich watershed, Montana, USA. *Mine Water and the Environment* 21, 121–136.
- Neal, C., Robson, A., Jeffery, H., Harrow, M., Neal, M., Smith, C., Jarvie, H., 1997. Trace element inter-relationships for the Humber rivers: inferences for hydrological and chemical controls. *Science of the Total Environment* 194/195, 321–343.

## *Références bibliographiques*

- Neal, C., Whitehead, P.G., Jeffery, H., Neal, M., 2005. The water quality of the River Carnon, west Cornwall, November 1992 to March 1994: the impacts of Wheal Jane discharges. *Science of the Total Environment* 338, 23–39.
- Nielsen, S.G., Wasylenki, L.E., Rehkämper, M., Peacock, C.L., Xue, Z., Moon, E.M., 2013. Towards an understanding of thallium isotope fractionation during adsorption to manganese oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 117, 252–265.
- Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., Olías, M., Cánovas, C.R., Riba, I., Kalman, J., Delvalls, T.A., 2007. Acid mine drainage pollution in the Tinto and Odiel rivers (Iberian Pyrite Belt, SW Spain) and bioavailability of the transported metals to the Huelva Estuary. *Environment International* 33, 445–455.
- Nimick, D.A., Gammons, C.H., Parker, S.R., 2011. Diel biogeochemical processes and their effect on the aqueous chemistry of streams: A review. *Chemical Geology* 283, 3–17.
- Nordstrom, D.K., 2011a. Mine Waters: Acidic to Circumneutral. *Elements* 7, 393–398.
- Nordstrom, D.K., 2011b. Hydrogeochemical processes governing the origin, transport and fate of major and trace elements from mine wastes and mineralized rock to surface waters. *Applied Geochemistry* 26, 1777–1791.
- Nriagu, J., Pacyna, J., 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* 333, 134–139.
- Olías, M., Cánovas, C.R., Nieto, J.M., Sarmiento, A. M., 2006. Evaluation of the dissolved contaminant load transported by the Tinto and Odiel rivers (South West Spain). *Applied Geochemistry* 21, 1733–1749.
- Ollivier, P., Radakovitch, O., Hamelin, B., 2006. Unusual variations of dissolved As, Sb and Ni in the Rhône River during flood events. *Journal of Geochemical Exploration* 88, 394–398.
- Ollivier, P., Radakovitch, O., Hamelin, B., 2011. Major and trace element partition and fluxes in the Rhône River. *Chemical Geology* 285, 15–31.
- Owens, P.N., Batalla, R.J., Collins, A.J., Gomez, B., Hicks, D.M., Horowitz, A.J., Kondolf, G.M., Marden, M., Page, M.J., Peacock, D.H., Petticrew, E.L., Salomons, W., Trustrum, N.A., 2005. Fine-grained sediment in river systems: environmental significance and management issues. *River Research and Applications* 21, 693–717.
- Oyarzún, J., Castillo, D., Maturana, H., Kretschmer, N., Soto, G., Amezaga, J.M., Rötting, T.S., Younger, P.L., Oyarzún, R., 2012. Abandoned tailings deposits, acid drainage and alluvial sediments geochemistry, in the arid Elqui River Basin, North-Central Chile. *Journal of Geochemical Exploration* 115, 47–58.
- Pagnanelli, F., Moscardini, E., Giuliano, V., Toro, L., 2004. Sequential extraction of heavy metals in river sediments of an abandoned pyrite mining area: pollution detection and affinity series. *Environmental Pollution* 132, 189–201.
- Pérez Rodríguez, N., Engström, E., Rodushkin, I., Nason, P., Alakangas, L., Öhlander, B., 2013. Copper and iron isotope fractionation in mine tailings at the Laver and Kristineberg mines, northern Sweden. *Applied Geochemistry* 32, 204–215.
- Piatak, N.M., Seal, R.R., Hammarstrom, J.M., 2004. Mineralogical and geochemical controls on the release of trace elements from slag produced by base- and precious-metal smelting at abandoned mine sites. *Applied Geochemistry* 19, 1039–1064.
- Pirrie, D., Camm, G., Sear, L., Hughes, S., 1997. Mineralogical and geochemical signature of mine waste contamination, Tresillian River, Fal Estuary, Cornwall, UK. *Environmental Geochemistry and Health* 29, 58–65.
- 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.
- Pokrovsky, O.S., Viers, J., Emnova, E.E., Kompantseva, E.I., Freydier, R., 2008. Copper isotope fractionation during its interaction with soil and aquatic microorganisms and metal oxy(hydr)oxides: Possible structural control. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 1742–1757.

## Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

- Pokrovsky, O.S., Galy, A., Schott, J., Pokrovski, G.S., Mantoura, S., 2014. Germanium isotope fractionation during Ge adsorption on goethite and its coprecipitation with Fe oxy(hydr)oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 131, 138–149.
- Pompeani, D.P., Abbott, M.B., Steinman, B.A., Bain, D.J., 2013. Lake sediments record prehistoric lead pollution related to early copper production in North America. *Environmental Science & Technology* 47, 5545–5552.
- Pont, D., Simonnet, J.-P., Walter, A.V., 2002. Medium-term Changes in Suspended Sediment Delivery to the Ocean: Consequences of Catchment Heterogeneity and River Management (Rhône River, France). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 54, 1–18.
- Pulford, I.D., MacKenzie, A.B., Donatello, S., Hastings, L., 2009. Source term characterisation using concentration trends and geochemical associations of Pb and Zn in river sediments in the vicinity of a disused mine site: implications for contaminant metal dispersion processes. *Environmental Pollution* 157, 1649–1656.
- Rabinowitz, M., Wetherill, G., 1972. Identifying sources of lead contamination by stable isotope techniques. *Environmental Science & Technology* 6, 705–709.
- Rapant, S., Dietzová, Z., Cicmanová, S., 2006. Environmental and health risk assessment in abandoned mining area, Zlata Idka, Slovakia. *Environmental Geology* 51, 387–397.
- Rehkämper, M., Frank, M., Hein, J.R., Porcelli, D., Halliday, A., Ingri, J., Liebetrau, V., 2002. Thallium isotope variations in seawater and hydrogenetic, diagenetic, and hydrothermal ferromanganese deposits. *Earth and Planetary Science Letters* 197, 65–81.
- Rosman, K.J.R., Taylor, P.D.P., 1998. Isotopic compositions of the elements 1997 ( Technical Report ). *Pure and Applied Chemistry* 70, 217–235.
- Rouxel, O., Ludden, J., Fouquet, Y., 2003. Antimony isotope variations in natural systems and implications for their use as geochemical tracers. *Chemical Geology* 200, 25–40.
- Salomons, W., 1995. Environmental impact of metals derived from mining activities: processes, predictions, prevention. *Journal of Geochemical Exploration* 52, 5–23.
- Santschi, P.H., Presley, B.J., Wade, T.L., Garcia-Romero, B., Baskaran, M., 2001. Historical contamination of PAHs, PCBs, DDTs, and heavy metals in Mississippi River Delta, Galveston Bay and Tampa Bay sediment cores. *Marine Environmental Research* 52, 51–79.
- Sarmiento, A.M., Nieto, J.M., Casiot, C., Elbaz-Poulichet, F., Egal, M., 2009. Inorganic arsenic speciation at river basin scales: the Tinto and Odiel rivers in the Iberian Pyrite Belt, SW Spain. *Environmental Pollution* 157, 1202–1209.
- Saunier, J.-B., 2011. Etude de la contamination présente et passée en métaux et métalloïdes du bassin versant de la rivière Gardon : impact de la re-mobilisation de déchets d'anciens sites miniers en relation avec les événements pluvieux extrêmes. Mémoire de Master 2, Université Montpellier 2, p.51.
- Schäfer, J., Blanc, G., 2002. Relationship between ore deposits in river catchments and geochemistry of suspended particulate matter from six rivers in southwest France. *Science of the Total Environment* 298, 103–118.
- Schäfer, 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.
- Schauble, E.A., 2004. Applying Stable Isotope Fractionation Theory to New Systems. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 55, 65–111.
- Schemel, L.E., Kimball, B.A., Bencala, K.E., 2000. Colloid formation and metal transport through two mixing zones affected by acid mine drainage near Silverton, Colorado. *Applied Geochemistry* 15, 1003–1018.
- Schwarzenbach, R.P., Egli, T., Hofstetter, T.B., Von Gunten, U., Wehrli, B., 2010. Global Water Pollution and Human Health. *Annual Review of Environment and Resources* 35, 109–136.
- Serfor-Armah, Y., Nyarko, B.J.B., Dampare, S.B., Adomako, D., 2006. Levels of Arsenic and Antimony in Water and Sediment from Prestea, A Gold Mining Town in Ghana and its Environs. *Water, Air, and Soil Pollution* 175, 181–192.

## Références bibliographiques

- Shaw, T., Gieskes, J., Jahnke, R., 1990. Early diagenesis in differing depositional environments : The response of transition metals in pore water. *Geochemical Journal* 54, 1233–1246.
- Shiel, A.E., Weis, D., Orians, K.J., 2010. Evaluation of zinc, cadmium and lead isotope fractionation during smelting and refining. *Science of the Total Environment* 408, 2357–2368.
- Shikazono, N., Zakir, H.M., Sudo, Y., 2008. Zinc contamination in river water and sediments at Taisyu Zn–Pb mine area, Tsushima Island, Japan. *Journal of Geochemical Exploration* 98, 80–88.
- Singer, P.C., Stumm, W., 1970. Acidic mine drainage: the rate-determining step. *Science* 167, 1121–1123.
- Sivry, Y., Riotte, J., Sonke, J., Audry, S., Schäfer, J., Viers, J., Blanc, G., Freydier, R., Dupre, B., 2008. Zn isotopes as tracers of anthropogenic pollution from Zn-ore smelters The Riou Mort–Lot River system. *Chemical Geology* 255, 295–304.
- SMAGE des Gardons, 2011. Etude de la qualité des eaux du bassin des Gardons. Phase 1 : Diagnostic, p.380.
- Sonke, J., Sivry, Y., Viers, J., Freydier, R., Dejonghe, L., Andre, L., Aggarwal, J., Fontan, F., Dupre, B., 2008. Historical variations in the isotopic composition of atmospheric zinc deposition from a zinc smelter. *Chemical Geology* 252, 145–157.
- Sonke, J.E., Schäfer, J., Chmeleff, J., Audry, S., Blanc, G., Dupré, B., 2010. Sedimentary mercury stable isotope records of atmospheric and riverine pollution from two major European heavy metal refineries. *Chemical Geology* 279, 90–100.
- Stetson, S.J., Gray, J.E., Wanty, R.B., Macalady, D.L., 2009. Isotopic Variability of Mercury in Ore, Mine-Waste Calcine, and Leachates of Mine-Waste Calcine from Areas Mined for Mercury. *Environmental Science & Technology* 43, 7331–7336.
- Swennen, R., Van Keer, I., De Vos, W., 1994. Heavy metal contamination in overbank sediments of the Geul river (East Belgium): Its relation to former Pb-Zn mining activities. *Environmental Geology* 24, 12–21.
- Tanimizu, M., Araki, Y., Asaoka, S., Takahashi, Y., 2011. Determination of natural isotopic variation in antimony using inductively coupled plasma mass spectrometry for an uncertainty estimation of the standard atomic. *Geochemical Journal* 45, 27–32.
- Tapia, J., Audry, S., Townley, B., Duprey, J.L., 2012. Geochemical background, baseline and origin of contaminants from sediments in the mining-impacted Altiplano and Eastern Cordillera of Oruro, Bolivia. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* 12, 3–20.
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1995. The Geochemical Evolution of the Continental Crust. *Reviews of Geophysics* 33, 241–265.
- Taylor, M.P., Hudson-Edwards, K.A., 2008. The dispersal and storage of sediment-associated metals in an arid river system: the Leichhardt River, Mount Isa, Queensland, Australia. *Environmental Pollution* 152, 193–204.
- Taylor, M.P., Mackay, A., Kuypers, T., Hudson-Edwards, K., 2009. Mining and urban impacts on semi-arid freshwater aquatic systems: the example of Mount Isa, Queensland. *Journal of Environmental Monitoring* 11, 977–986.
- Templeton, D., Ariese, F., Cornelis, R., Danielsson, L., Muntau, H., Van Leeuwen, H., Lobinski, R., 2000. Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements . Definitions, structural aspects, and methodological approaches. *Pure and Applied Chemistry* 72, 1453–1470.
- Thapalia, A., Borrok, D.M., Van Metre, P.C., Musgrove, M., Landa, E.R., 2010. Zn and Cu isotopes as tracers of anthropogenic contamination in a sediment core from an urban lake. *Environmental Science & Technology* 44, 1544–1550.
- Thorndycraft, V.R., Pirrie, D., Brown, A.G., 2004. Alluvial records of medieval and prehistoric tin mining on Dartmoor, southwest England. *Geoarchaeology* 19, 219–236.
- Toevs, G.R., Morra, M.J., Polizzotto, M.L., Strawn, D.G., Bostick, B.C., Fendorf, S., 2006. Metal(loid) Diagenesis in Mine-Impacted Sediments of Lake Coeur d’Alene, Idaho. *Environmental Science & Technology* 40, 2537–2543.

## Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

- Vasile, G.D., Vlădescu, L., 2010. Cadmium partition in river sediments from an area affected by mining activities. *Environmental Monitoring and Assessment* 167, 349–357.
- Viers, J., Oliva, P., Nonell, A., Gélabert, A., Sonke, J., Freyrier, R., Gainville, R., Dupré, B., 2007. Evidence of Zn isotopic fractionation in a soil–plant system of a pristine tropical watershed (Nsimi, Cameroon). *Chemical Geology* 239, 124–137.
- Viers, J., Dupré, B., Gaillardet, J., 2009. Chemical composition of suspended sediments in World Rivers: New insights from a new database. *Science of the Total Environment* 407, 853–868.
- Vincent, M., 2006. *Les Mines des Cevennes*. Editions Terre Cevenole p.320.
- Wall, A., Heaney, P., Mathur, R., Post, J., 2007. Insights into copper isotope fractionation during the oxidative phase transition of chalcocite, using time-resolved synchrotron X-ray diffraction. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, A1081.
- Wall, A.J., Mathur, R., Post, J.E., Heaney, P.J., 2011. Cu isotope fractionation during bornite dissolution: An in situ X-ray diffraction analysis. *Ore Geology Reviews* 42, 62–70.
- Wang, X., He, M., Xi, J., Lu, X., 2011. Antimony distribution and mobility in rivers around the world's largest antimony mine of Xikuangshan, Hunan Province, China. *Microchemical Journal* 97, 4–11.
- Wanty, R.B., Podda, F., De Giudici, G., Cidu, R., Lattanzi, P., 2013. Zinc isotope and transition-element dynamics accompanying hydrozincite biomineralization in the Rio Naracauli, Sardinia, Italy. *Chemical Geology* 337-338, 1–10.
- Warren, L.A., Haack, E.A., 2001. Biogeochemical controls on metal behaviour in freshwater environments. *Earth-Science Reviews* 54, 261–320.
- Wasylenki, L.E., Rolfe, B.A., Weeks, C.L., Spiro, T.G., Anbar, A.D., 2008. Experimental investigation of the effects of temperature and ionic strength on Mo isotope fractionation during adsorption to manganese oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 5997–6005.
- Wedepohl, K.H., 1995. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 1217–1232.
- Weiss, D.J., Mason, T.F.D., Zhao, F.J., Kirk, G.J.D., Coles, B.J., Horstwood, M.S., 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.
- Weiss, D., Rehkämper, M., Schoenberg, R., McLaughlin, M., Kirby, J., Campbell, P.G., Arnold, T., Chapman, J., Peel, K., Gioia, S., 2008. Application of nontraditional stable-isotope systems to the study of sources and fate of metals in the environment. *Environmental Science & Technology* 42, 655–664.
- Wiederhold, J.G., Smith, R.S., Siebner, H., Jew, A.D., Brown, G.E., Bourdon, B., Kretzschmar, R., 2013. Mercury isotope signatures as tracers for Hg cycling at the New Idria Hg mine. *Environmental Science & Technology* 47, 6137–6145.
- Wilkinson, J.J., Weiss, D.J., Mason, T.F.D., Coles, B.J., 2005. Zinc isotope variation in hydrothermal systems: preliminary evidence from the Irish Midlands ore field. *Economic Geology* 100, 583–590.
- Winkels, H.J., Kroonenberg, S.B., Lychagin, M.Y., Marin, G., Rusakov, G.V., Kasimov, N.S., 1998. Geochronology of priority pollutants in sedimentation zones of the Volga and Danube delta in comparison with the Rhine delta. *Applied Geochemistry* 13, 581–591.
- Wombacher, F., Rehkämper, M., Mezger, K., Münker, C., 2003. Stable isotope compositions of cadmium in geological materials and meteorites determined by multiple-collector ICPMS. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 4639–4654.
- Wombacher, F., Rehkämper, M., Mezger, K., 2004. Determination of the mass-dependence of cadmium isotope fractionation during evaporation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 2349–2357.

## *Références bibliographiques*

- Yin, R., Feng, X., Wang, J., Li, P., Liu, J., Zhang, Y., Chen, J., Zheng, L., Hu, T., 2013. Mercury speciation and mercury isotope fractionation during ore roasting process and their implication to source identification of downstream sediment in the Wanshan mercury mining area, SW China. *Chemical Geology* 336, 72–79.
- Young, P.L., 1997. The longevity of minewater pollution: a basis for decision-making. *Science of The Total Environment* 194, 457–466.
- Žák, K., Rohovec, J., Navrátil, T., 2009. Fluxes of Heavy Metals from a Highly Polluted Watershed During Flood Events: A Case Study of the Litavka River, Czech Republic. *Water, Air, and Soil Pollution* 203, 343–358.
- Zanker, H., Moll, H., Richter, W., Brendler, V., Hennig, C., Reich, T., Kluge, A., Huttig, G., 2002. The colloid chemistry of acid rock drainage solution from an abandoned Zn – Pb – Ag mine. *Applied Geochemistry* 17, 633–648.
- Zhou, J.-X., Huang, Z.-L., Zhou, M.-F., Zhu, X.-K., Muchez, P., 2014. Zinc, sulfur and lead isotopic variations in carbonate-hosted Pb–Zn sulfide deposits, southwest China. *Ore Geology Reviews* 58, 41–54.
- Zoumis, T., Schmidt, A., Grigorova, L., Calmano, W., 2001. Contaminants in sediments: remobilisation and demobilisation. *Science of the Total Environment* 266, 195–202.

---

## **Chapitre 2 :**

Etude de la contamination par les  
métaux et métalloïdes du réseau  
hydrographique des Gardons

---

## Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'impact des anciennes activités minières sur la contamination en métaux et métalloïdes du réseau hydrographique des Gardons.

Dans ce travail, deux approches ont été utilisées : les niveaux en métaux et métalloïdes ont été étudiés (1) dans les sédiments de fond de la rivière, qui sont considérés comme représentatifs de l'état de contamination global d'un cours d'eau et (2) dans la colonne d'eau qui donne une image instantanée de l'état de contamination du cours d'eau, celle-ci dépendant fortement des conditions hydrologiques.

Dans un premier temps, l'influence de l'activité minière sur les niveaux en métaux (Cd, Hg, Pb, Tl, Zn) et métalloïdes (As, Sb) dans les sédiments actuels et anciens sur le réseau hydrographique des Gardons a été déterminée et les sources prépondérantes ont été identifiées. Une archive sédimentaire a été utilisée pour reconstituer un historique de la contamination en métaux et métalloïdes du bassin des Gardons et définir le fond géochimique local. Les corrélations entre éléments, la répartition spatiale de la contamination et l'isotopie du zinc ont été combinées pour identifier les sources majeures de métaux et métalloïdes dans les sédiments. Enfin, la mobilité potentielle des métaux et métalloïdes vers la phase dissoute a été évaluée grâce aux techniques d'extractions séquentielles. L'ensemble des résultats de cette étude sont présentés dans la première partie de ce chapitre sous forme d'un article publié dans *Science of the Total Environment*.

La seconde partie de ce chapitre s'intéresse à la dynamique des métaux (Cd, Pb, Tl, Zn) et métalloïdes (As, Sb) au cours d'un épisode de crue sur le bassin des Gardons. Les variations de concentration en métaux et métalloïdes ont été déterminées dans les phases dissoute et particulaire grâce à un échantillonnage à haute résolution temporelle pendant la crue. Ces données de crues ont été comparées aux résultats obtenus lors de campagnes spatiales dans d'autres conditions hydrologiques (basses eaux et décrue). En outre, les corrélations entre éléments ont permis de distinguer deux groupes différents de particules transportées pendant la crue, présentant des teneurs contrastées en Pb, As, Cd, Tl. Enfin, les flux de métaux et métalloïdes exportés pendant la crue ont été estimés. Les résultats présentés dans cette partie constituent les premières données sur la dynamique des métaux et métalloïdes pendant les crues d'un cours d'eau impacté par l'activité minière au régime hydrologique de type Cévenol, c'est-à-dire marqué par des périodes d'étiage sévère et des crues rapides et intenses. Cette partie est présentée sous forme d'un article en préparation pour *Journal of Geochemical Exploration*.

## **PARTIE A : Impact durable de l'activité minière passée sur l'enrichissement en métaux (Pb, Zn, Cd, Tl, Hg) et métalloïdes (As, Sb) dans les sédiments de la rivière Gardon, Gard, France (Article 1)**

Eléonore Resongles, Corinne Casiot, Rémi Freydier, Laurent Dezileau, Jérôme Viers et Françoise Elbaz-Poulichet

Article publié dans *Science of the Total Environment*, 481, 509-521

### RÉSUMÉ

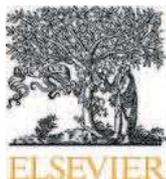
Dans cette étude, l'influence de l'activité minière sur l'enrichissement en métaux et métalloïdes a été évaluée dans les sédiments d'un ancien bassin versant minier qui est maintenant industrialisé et urbanisé (Gardon, Gard, France). Une archive sédimentaire et des sédiments actuels ont été caractérisés en combinant des analyses géochimiques, des analyses isotopiques du zinc et des extractions séquentielles.

L'archive a été utilisée pour établir le fond géochimique local et a enregistré (i) l'augmentation des facteurs d'enrichissement (EF) de Pb, Zn, Cd, Tl, Hg, As et Sb au cours de l'ère industrielle, (ii) un pic de contamination en 1976 attribué à une rupture de digue à stériles miniers, et (iii) des niveaux de contamination en 2002 et 2011 similaires à ceux de 1969, excepté pour Sb et Hg, ce qui reflète un niveau de contamination durable. Les relations entre éléments et la distribution spatiale des valeurs de EF dans les sédiments actuels du bassin versant suggèrent que la contamination passée et actuelle ont une origine commune pour Pb, Zn, Cd, Tl et As liée à l'exploitation de la minéralisation de Pb-Zn alors que les anciennes mines de Sb et l'extraction houillère sont les sources principales de Sb et Hg respectivement.

Cette origine prépondérante de l'exploitation minière est reflétée par une composition isotopique relativement uniforme du zinc, autour de  $\delta^{66}\text{Zn} = 0,23 \pm 0,03\text{‰}$ , bien qu'une légère diminution amont-aval de 0,23‰ à 0,18‰ ait été enregistrée le long du cours d'eau en relation avec la contribution d'une signature  $\delta^{66}\text{Zn}$  plus légère ( $\approx 0,08\text{‰}$ ) des affluents impactés par du drainage minier acide.

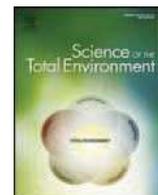
Les résultats des extractions séquentielles ont révélé que la mobilité potentielle des métaux et métalloïdes étudiés variait dans l'ordre  $\text{Sb} < \text{Tl} \approx \text{As} < \text{Zn} < \text{Pb} < \text{Cd}$ , avec une augmentation de la fraction mobile de Cd, Pb, Zn et dans une moindre mesure de As et Tl en lien avec une augmentation de leur enrichissement.

L'ensemble de ces résultats tend à démontrer que l'activité minière passée contribue encore à l'enrichissement en métaux dans les sédiments de la rivière Gardon et que certains de ces métaux pourraient être remobilisés vers la phase aqueuse.



Contents lists available at ScienceDirect

## Science of the Total Environment

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/scitotenv](http://www.elsevier.com/locate/scitotenv)

# Persisting impact of historical mining activity to metal (Pb, Zn, Cd, Tl, Hg) and metalloid (As, Sb) enrichment in sediments of the Gardon River, Southern France



Eléonore Resongles <sup>a,\*</sup>, Corinne Casiot <sup>a</sup>, Rémi Freydier <sup>a</sup>, Laurent Dezileau <sup>b</sup>, Jérôme Viers <sup>c</sup>, Françoise Elbaz-Poulichet <sup>a</sup>

<sup>a</sup> HydroSciences UMR 5569, CNRS, Universités Montpellier I & II, IRD, Place Eugène Bataillon, CC MSE, 34095 Montpellier Cedex 5, France

<sup>b</sup> Géosciences UMR 5243, CNRS, Universités Montpellier II, Place Eugène Bataillon, CC 60, 34095 Montpellier Cedex 5, France

<sup>c</sup> Géosciences Environnement Toulouse UMR 5563, Université Paul Sabatier, CNRS, IRD, 14 Avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France

## HIGHLIGHTS

- Metal(loid) contamination in sediments was investigated in multi-source context.
- Metal(loid) enrichment during the 19th century and a peak of pollution were recorded.
- Metal(loid) correlations, Zn isotopes and spatial distribution allowed to identify main sources.
- Historic mining activity remained the prevailing metal(loid) source in sediment.
- Cd, Zn and Pb may be mobilized under changing environmental conditions.

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 29 November 2013

Received in revised form 5 February 2014

Accepted 15 February 2014

Available online xxxx

### Keywords:

Mining-affected river  
Metal and metalloid  
Sedimentary archive  
Zinc isotopes  
Sequential extraction

## ABSTRACT

In this study, we assessed past and present influence of ancient mining activity on metal(loid) enrichment in sediments of a former mining watershed (Gardon River, SE France), that is now industrialized and urbanized. A sedimentary archive and current sediments were characterized combining geochemical analyses, zinc isotopic analyses and sequential extractions. The archive was used to establish local geochemical background and recorded (i) increasing enrichment factors (EFs) for Pb, Zn, Cd, Tl, Hg, As and Sb throughout the industrial era, (ii) a contamination peak in 1976 attributed to a tailings dam failure, and (iii) current levels in 2002 and 2011 similar to those of 1969, except for Sb and Hg, reflecting a persisting contamination pattern. Inter-element relationships and spatial distribution of EF values of current sediments throughout the watershed suggested that both ancient and current contamination had a common origin for Pb, Zn, Cd, Tl and As related to the exploitation of Pb/Zn mineralization while old Sb mines and coal extraction area were the main sources for Sb and Hg respectively. This prevailing mining origin was reflected for Zn by a relatively uniform isotopic composition at  $\delta^{66}\text{Zn} = 0.23 \pm 0.03\text{‰}$ , although slight decrease from 0.23‰ to 0.18‰ was recorded from upstream to downstream sites along the river course in relation with the contribution of the lighter  $\delta^{66}\text{Zn}$  signature ( $\sim 0.08\text{‰}$ ) of acid mine drainage impacted tributaries. Results from sequential extractions revealed that the potential mobility of the studied metal(loid)s varied in the order  $\text{Sb} < \text{Tl} \approx \text{As} < \text{Zn} < \text{Pb} < \text{Cd}$ , with an increase of the mobile pool for Cd, Pb, Zn and to a lesser extent for As and Tl associated to increased enrichment. Altogether, these results tend to demonstrate that ancient mining activity still contributes to metal enrichment in the sediments of the Gardon River and that some of these metals may be mobilized toward the water compartment.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

\* Corresponding author at: HydroSciences UMR 5569, CNRS, Universités Montpellier I & II, IRD, Place Eugène Bataillon, CC MSE, 34095 Montpellier Cedex 5, France. Tel.: +33 467143605.

E-mail address: [eleonore.resongles@msem.univ-montp2.fr](mailto:eleonore.resongles@msem.univ-montp2.fr) (E. Resongles).

## 1. Introduction

Mining activity is one of the most important sources of harmful metals (Pb, Zn, Cd, Tl, Hg) and metalloids (As, Sb) to rivers (Byrne et al., 2012; Hudson-Edwards, 2003; Johnson and Hallberg, 2005; Nriagu and Pacyna, 1988; Schwarzenbach et al., 2010). Damage to surface water ecosystems has been recognized in many areas in the

United States (Caruso et al., 2008; Cherry et al., 2001; Peplow and Edmonds, 2005), the United Kingdom (Gray, 1997; Jarvis and Younger, 1997), France (Audry et al., 2004a; Monna et al., 2011), Spain (Bonilla-Valverde et al., 2004), with dramatic accidents such as those of Aznalcollar in Spain (Grimalt et al., 1999) or Maramureş County in Romania (Macklin et al., 2003). A peculiarity of mining related pollution is that tailings, waste piles, ochre sediments and contaminated floodplains continue acting as secondary sources for pollutants to downstream watershed throughout hundreds of years after the mine closure (Byrne et al., 2012; Johnson and Hallberg, 2005; Mackenzie and Pulford, 2002; Macklin et al., 1997; Younger and Wolkersdorfer, 2004). Furthermore, the extent of contamination is not strictly limited to the vicinity of mines; contaminated material (i.e. tailings, contaminated river bed and floodplain sediments) may be physically remobilized in high flow conditions (Hudson-Edwards, 2003; Hudson-Edwards et al., 1997; Miller, 1997; Moore and Langner, 2012), thus dispersing pollutants over hundreds of kilometers away from historical mining sites (Grosbois et al., 2012; Moore and Luoma, 1990; Salomons, 1995).

In Europe, the Water Framework Directive (2000/60/EC) aimed to achieve good ecological status of water bodies by 2015 and has reinforced the need for management of streams and rivers at the catchment scale (Kimball and Runkel, 2009; Mayes et al., 2009; Mighanetara et al., 2009). While metal discharges from industrial activities have decreased as a result of more stringent controls, pollution from historical mining persists and its relative contribution to anthropogenic emissions of metals and metalloids to downstream watersheds has become more important over recent years (Macklin et al., 2006). In the perspective of optimizing remediation strategies at the river basin scale, achieving maximum improvements of downstream water quality, it is essential to develop approaches allowing evaluation of the impact of abandoned mining sites on metal enrichment to downstream river systems and to distinguish metals from such sources from natural geochemical background and other anthropogenic (industrial, urban) point sources. In environmental studies, metal isotope geochemistry may be useful to complement traditional geochemical data to track metal sources and elucidate processes affecting their transport and fate in rivers (Cloquet et al., 2008; Weiss et al., 2008). Zn has five stable isotopes,  $^{64}\text{Zn}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{67}\text{Zn}$ ,  $^{68}\text{Zn}$ , and  $^{70}\text{Zn}$ , with average natural abundances of 48.63%, 27.90%, 4.10%, 18.75% and 0.62% respectively (Rosman and Taylor, 1998). Previous studies have reported Zn isotope variations (expressed as  $\delta^{66}\text{Zn}$  unit) of 2.5‰ in terrestrial samples (Cloquet et al., 2006). In mining environments related studies, Zn isotopic composition of the main Zn-ore (sphalerite,  $\text{ZnS}$ ) was shown to cover a large range of  $\delta^{66}\text{Zn}$  from  $-0.17\text{‰}$  to  $0.64\text{‰}$  with an average of  $+0.16 \pm 0.20\text{‰}$  (Sonke et al., 2008). Borrok et al. (2008) reported  $\delta^{66}\text{Zn}$  values between 0.02‰ and 0.46‰ for dissolved Zn in streams draining historic mining districts in the United States and Europe. Several physical and biogeochemical reactions including evaporation, inorganic and organic adsorption, diffusion and biological uptake can induce Zn isotope fractionation (Cloquet et al., 2008). Largest Zn isotopic variations are observed associated with smelting industry; atmospheric emissions are enriched in the lighter Zn isotopes while slag are enriched in the heavier Zn isotopes (Mattielli et al., 2009; Sivry et al., 2008; Sonke et al., 2008). The potential of Zn isotopes to track pollution sources has already been demonstrated in urban, mining and smelting impacted environments (Borrok et al., 2009; Chen et al., 2008, 2009; Dolgoplova et al., 2006; Mattielli et al., 2009; Sivry et al., 2008; Sonke et al., 2008; Thapalia et al., 2010).

In the present study, we investigated the impact of abandoned mines localized in the Cevennes Mountains to metal (Pb, Zn, Cd, Tl, Hg) and metalloid (As, Sb) enrichment in the sediments of the Gardon River watershed, which is a tributary of the Rhône River. The River Gardon catchment is around 2000 km<sup>2</sup> with 180,000 people. Multiple mining sites are referenced on this catchment (BRGM, SIG Mines website; Vincent, 2006), including scattered metal mines (Pb, Zn, Ag, Sb) and a coal production district (Ales–La Grand-Combe). Besides, one mid-size town (Ales, 40,000 inhabitants) and a chemical and industrial center

(Salindres) constitute other possible point sources of metals and metalloids to the watershed. The impact of ancient mining activity on global contamination of the watershed by metals and metalloids has never been evaluated (SMAGE des Gardons, 2011), although severe local pollution was evidenced in the vicinity of some of these mining sites (Casiot et al., 2009).

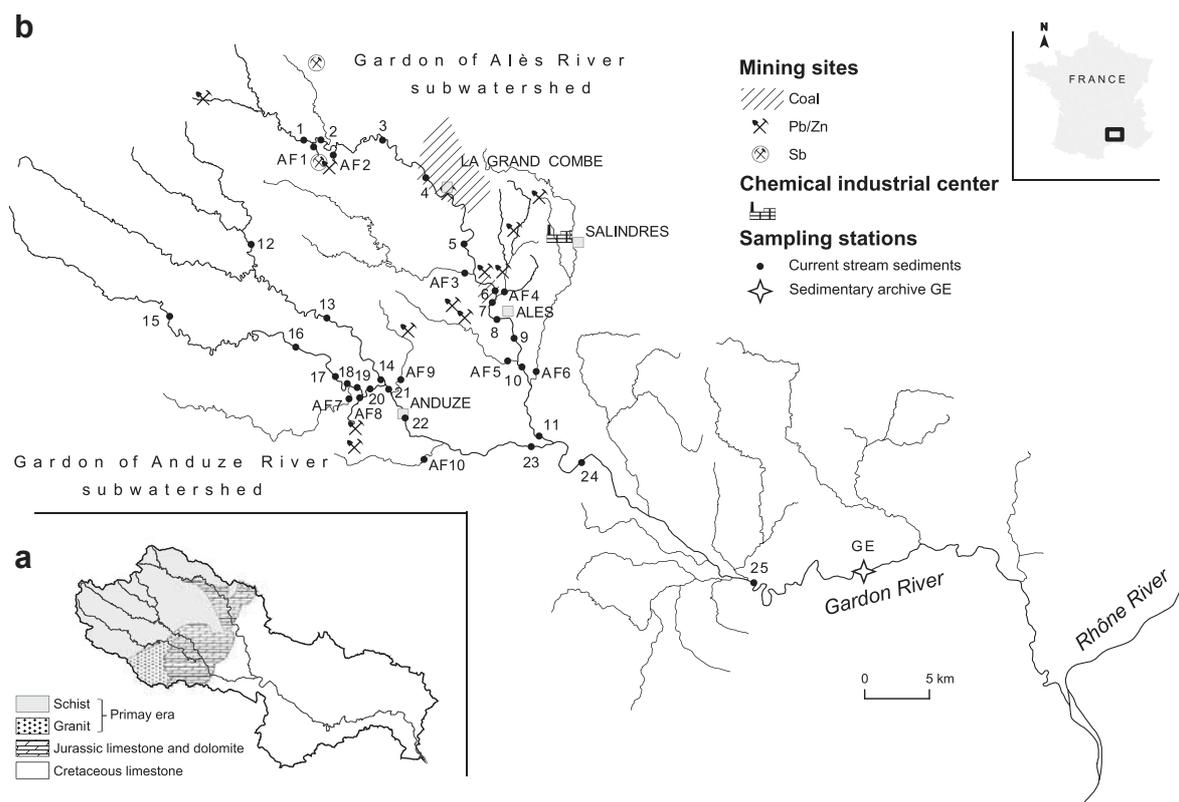
In this study, we propose a methodological framework allowing catchment-scale assessment of in-stream mining-related pollution. For this, a sedimentary archive was used to establish the natural geochemical background levels of metals and metalloids of the watershed and reconstruct a historical record of metal and metalloid enrichment. Enrichment factors were determined for current sediments of the Gardon River and for those of its main tributaries. Inter-element correlations and zinc isotope ratios were used to track the contribution of disused mining sites to sediment contamination. Geochemical associations of Pb, Zn, Cd, Tl, As and Sb, evaluated using the BCR sequential extraction procedure, allowed assessment of the potential mobility of these contaminants in the sediments.

## 2. Material and methods

### 2.1. Study area

The Gardon River watershed is located at the southeast of the Massif Central Mountains in France. This tributary of the Rhône River is 144 km long and drains an area of 2014 km<sup>2</sup>. The watershed includes three main geological areas (1) Primary metamorphic (schists and micaschists) and igneous (granite) rocks in the upstream part of the watershed (Cevennes Mountains region), (2) Jurassic carbonate formations (limestone and dolomite) along the Cevennes Mountains boundary, (3) Cretaceous limestone formation (Gardon River gorges) and Quaternary alluvium deposits of the Rhône River in the downstream watershed (Fig. 1a, BRGM, Info Terre website). In the area of Ales–La Grand-Combe, a graben filled with Tertiary detrital sediments represents the most important coalfield of the Cevennes Mountains. Hydrologically, the Gardon River is characterized by high seasonal variability including severe low water during summer and extreme floods with peak reaching 100 times the average discharge mainly in autumn.

The upstream watershed drains many disused mining sites (Fig. 1b, Table 1). Mining activity began on the Gardon River watershed during Roman Times for Ag and Middle Ages for Ag, Pb and coal (Rolley website; Vincent, 2006). The large-scale production started from the middle of the 19th century and declined after 1960. During this period, we estimated that about 4 Mt of pyrite, 85,000 t of Zn, 50,000 t of Pb and 2570 t of Sb were produced on the Gardon River watershed leaving several millions of tons of wastes close to ore extraction and processing sites (BRGM, SIG Mines website). Exploited ores were in the form of sulfide minerals (galena and argentiferous galena for Pb and Ag, sphalerite for Zn and stibnite for Sb). These minerals were associated to other unexploited sulfide minerals such as pyrite and marcasite ( $\text{FeS}_2$ ), tetraedrite ( $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ), pyrargyrite ( $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ ) and proustitite ( $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ ) described for the Carnoulès mine drained by the Amous River (AF9) (Alkaaby, 1986). On the Gardon of Anduze River subwatershed, the most important Pb/Zn mining districts were those of Carnoulès and Pallières, drained respectively by the Amous River (AF9) and the Ourne and Aiguesmortes Rivers (AF8 and AF10). Antimony mines are localized on the upstream subwatershed of the Gardon of Ales River and they are drained by the Ravin des Bernes and the Richaldon Rivers (AF1 and AF2). Downstream, in the area of Ales–La Grand-Combe, coal has been exploited intensively. Finally, the Grabieux River (AF4), the Alzon River (AF5) and the Avène River (AF6), on the Gardon of Ales River subwatershed, drain old Pb/Zn/pyrite mining sites. Most of these tributaries are impacted by metal and metalloid contamination downstream from these mining sites (SMAGE des Gardons, 2011). Pollution from the abandoned Pb/Zn mine of Carnoulès was already mentioned in 1970 (Michard and Faucherre, 1970) and to date, the Amous River remains highly impacted (Casiot et al., 2009). In addition to the extractive activity,



**Fig. 1.** a) Simplified geological map (simplified from BRGM, Info Terre website); b) Map of the study area showing the main mining sites and the sampling stations (current stream sediments sampling stations: numbers represent stations on the main stream and AFx represents stations on the tributaries; AF1: Ravin des Bernes River, AF2: Richaldon River, AF3: Galeizon River, AF4: Grabieux River, AF5: Alzon River, AF6: Avène River, AF7: Salindrenque River, AF8: Aiguesmortes River, AF9: Amous River, AF10: Ourne River). Locations of sampling stations are available in Supplementary information, SI Table 1.

three smelters have been in activity on the watershed; a Zn smelter at La Grand-Combe town with a period of activity from 1846 to 1899 (Ministère de la Culture) and two small Sb smelters located on the upstream Gardon of Alès River near Sb mining sites which had worked from 1822 to 1858 and from 1896 to 1951 (BRGM, BASIAS website).

Nowadays, the chemical industrial center of Salindres and the urban area of Alès (40,000 inhabitants) can also contribute to metal and metalloid enrichment of the Gardon River. The Avène River (AF 6) is both impacted by industrial and mining discharges. According to the French Water Agency, 27 kg d<sup>-1</sup> of metals and metalloids were released in 2007 in the Gardon River by industrial activities and urban wastewater treatment plants (SMAGE des Gardons, 2011).

## 2.2. Sampling

### 2.2.1. Sedimentary archive

The sedimentary archive (GE) was sampled in March 2010 in the downstream part of the watershed (Fig. 1b), in a zone of canyon. This

flooding terrace, situated between 6.20 and 9.50 m above the riverbed level, was formed by the accumulation of extreme flood deposits (Dezileau et al., 2013, accepted for publication). These flood events have resulted in one sedimentary layer each. The terrace was composed of 20 layers corresponding to 20 extreme flood events; these layers were identified in the field through a close inspection of deposition breaks and/or indicators of surficial exposure (e.g. presence of a paleosol, clay layers at the top of a unit, detection of erosional surfaces, bioturbation features, angular clast layers deposits in local alcove or slope materials accumulation between flood events, fireplaces and anthropogenic occupation layers between flood events). Sedimentary layers were numbered from the bottom to the top of the terrace and named GE1 to GE20. Samples were excavated directly from the terrace using a Teflon spatula and collected in PP-jars. Sieving was not necessary because all particles were finer than 2 mm. Then, samples were air-dried, crushed in an agate mortar and homogenized before further processing. Dating of sedimentary layers was based on an original method using a multi-dating approach described in Dezileau et al.

**Table 1**

Gardon River tributaries characteristics. Station number AFx indicates the sampling station location on the tributaries.

Tributaries	Station number	Characteristics
Ravin des Bernes River	AF1	Former Sb mining site drainage
Richaldon River	AF2	Former Sb, Pb, Zn mining site drainage
Galeizon River	AF3	Unimpacted
Grabieux River	AF4	Urban tributary with former coal, pyrite, Pb and Zn mining sites drainage
Alzon River	AF5	Former pyrite, Pb and Zn mining sites drainage
Avène River	AF6	Former pyrite, Pb and Zn mining sites drainage and industrial activity discharge
Salindrenque River	AF7	Unimpacted
Aiguesmortes River	AF8	Former Pb and Zn mining sites drainage
Amous River	AF9	Former Pb and Zn mining sites drainage
Ourne River	AF10	Former Pb and Zn mining sites drainage

(accepted for publication). Radionuclide analyses ( $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ) and geochemical analyses (total Pb) were used to determine age controls. Maximum  $^{137}\text{Cs}$  activity in layers GE17 and GE18 was associated to the maximum atmospheric emission in the mid-1960s.  $^{210}\text{Pb}$  activity results indicated that layers GE15 to GE20 were deposited after the end-1930s. Pb concentration was constant in layers GE1 to GE9 and increased from the layer GE10 showing that layers GE1 to GE9 dated back the beginning of large-scale mining activity on the watershed around 1870. These age controls were combined with the continuous record of Gardon River flow since 1890, the combined records allow to assign ages to the most recent layers, from GE9 to GE20 (Dezileau et al., 2013, accepted for publication).

### 2.2.2. Current stream sediments

Active stream sediments in contact with stream water were studied; this sampling medium integrates both natural geochemical characteristics and recent anthropogenic contamination of the whole watershed upstream from the sampling station over time (Ettler et al., 2006; Gosar and Miler, 2011). Six surveys were carried out from 2010 to 2012 in low flow and high flow conditions; stream sediments were sampled on the upper part of the watershed, along the Gardon River and on the tributaries of interest i.e. main tributaries and tributaries impacted by mining, industrial or urban activities. The location of the sampling stations is shown in Fig. 1b. Stream sediments were collected in PP-jars using a Teflon spatula, in the first centimeter of the riverbed surface, as far as possible from the riverbank. Back in the laboratory, the sediment samples were sieved <2 mm, freeze-dried and powdered in an agate mortar.

### 2.3. Sample preparation

#### 2.3.1. Bulk mineralization

Total digestion of sediment samples was carried out in a clean room. All material was acid-cleaned before use; reagents were Merck Suprapur quality. For each set of samples, method blanks and international certified reference materials digestion (Stream sediments LGC6189 from United Kingdom Accreditation Service and NCS DC70317 from LGC Standards) were performed. About 100 mg of sediment samples were digested in closed Teflon reactors on hot-plates at 95 °C for 24 h successively with (1)  $\text{H}_2\text{O}_2$  35% (2) a 4:3:0.13 mL concentrated  $\text{HNO}_3$ –HF– $\text{HClO}_4$  mixture and (3) a 1:3 mL concentrated  $\text{HNO}_3$ –HCl mixture (aqua regia). Samples were cooled and evaporated to dryness between each step and at the end of the procedure. Samples were brought to 30 mL using 3 mL  $\text{HNO}_3$  and double deionized water (Milli-Q®). Finally samples were filtered to remove possible residues.

#### 2.3.2. Chemical purification for zinc isotopic analyses

Zn isotopic analyses were carried out on the sedimentary archive samples and on the current sediments samples of the November 2011 sampling campaign. Digested solution aliquots containing approximately 1000 ng of Zn were used for Zn separation and isotopic measurement. Zn was separated from the matrix elements by ion chromatography using AG1-MP1 anion-exchange resin (Biorad) and the elution sequence from Maréchal et al. (1999). The protocol was repeated twice to ensure Zn purity. The total procedural blank of  $\approx 15$  ng was negligible compared to the amount of Zn in samples (1000 ng). Column yields were checked for each sample by ICP-MS, X Series II (Thermo Fisher Scientific) and found to be >96%. After the purification, samples were evaporated to dryness at 60 °C. Then samples were taken up in 3.3 mL of  $\text{HNO}_3$  0.05 N and doped with a Cu standard (Cu NIST-SRM 976); final Zn and Cu concentrations were 300  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ .

#### 2.3.3. Selective sequential extraction procedure

Total metal and metalloid concentrations are insufficient to evaluate the potential mobility of these contaminants in stream sediments. Therefore, selective sequential extractions were performed to characterize the distribution of Pb, Zn, Cd, Tl, As and Sb in sediment samples.

Selected samples from the sedimentary archive and current sediments were subjected to a four-step sequential extraction procedure using the standardized method of the European Community Bureau of Reference (BCR) described by Rauret et al. (1999). Metals and metalloids were extracted into the following four operationally defined fractions: exchangeable and carbonate fraction (F1), reducible fraction (bound to Fe and Mn oxides/hydroxides) (F2), oxidizable fraction (bound to organic matter and sulfides) (F3) and residual fraction (F4). The fraction F4 was determined using a procedure of mineralization assisted by microwaves; 100 mg of the residual solid was digested by a 2:4 mL concentrated HF: $\text{HNO}_3$  mixture. Then samples were cooled, evaporated to dryness and brought to 30 mL using 3 mL  $\text{HNO}_3$  and double deionized water (Milli-Q®).

### 2.4. Analyses

Metal (Pb, Zn, Cd, Tl), metalloid (As, Sb) and Al concentrations in sediments (total and selective extractions) were determined after an adequate dilution using an ICP-MS, X Series II (Thermo Fisher Scientific) equipped with a CCT (Collision Cell Technology) chamber. The quality of analytical methods was checked by analyzing international certified reference waters (SLRS-5, NIST1643e) and was generally better than 5% relative to the certified values. Analytical error (relative standard deviation) was better than 5% for concentrations ten times higher than the detection limits. Accuracy was within 10% of the certified values for method standards (Stream sediments LGC6189 from United Kingdom Accreditation Service and NCS DC70317 from LGC Standards,  $n = 7$ ) with recoveries of  $95 \pm 7\%$  for As,  $100 \pm 4\%$  for Cd,  $95 \pm 7\%$  for Pb,  $101 \pm 4\%$  for Sb,  $95 \pm 4\%$  for Tl and  $100 \pm 10\%$  for Zn except for Al for which recovery was  $86 \pm 6\%$ .

For total Hg determination, about 0.1 g of crushed air-dried sediments was analyzed using a Direct Mercury Analyzer (DMA-80 Milestone) following the 7473 EPA standard method. To ensure analytical results precision, a certified reference material (Stream Sediment NCS DC70317 from LGC Standards) was analyzed every ten samples, accuracy was better than 10% for certified Hg concentration ( $34.4 \pm 3.3$   $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $n = 12$ ). The procedural blank represents at most 2.7% of Hg measured in samples.

Zn isotopic analyses were performed on a multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometer (MC-ICP-MS) during several sessions at GET (Toulouse, France) on a Neptune (Thermo-Scientific) and at ENS Lyon (Lyon, France) on a Nu Plasma 500 HR. Each sample was analyzed three times and was bracketed with the Lyon reference solution JMC 3-0749-L. Zn isotopes ( $^{64}\text{Zn}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{67}\text{Zn}$ ,  $^{68}\text{Zn}$ ), Cu isotopes ( $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{65}\text{Cu}$ ) and Ni isotope ( $^{62}\text{Ni}$ ) were monitored simultaneously. Measurements of  $^{62}\text{Ni}$  signal allowed correcting the possible isobaric interference of  $^{64}\text{Ni}$  on  $^{64}\text{Zn}$ . Instrumental mass bias was corrected using Cu internal standard NIST-SRM 976 and the exponential law coupled with the method of sample-standard bracketing (Maréchal et al., 1999). Zn isotopic results are given as  $\delta^{66}\text{Zn}$  notation (in units of ‰),  $\delta^{66}\text{Zn}$  is the deviation relative to a standard, the Lyon reference solution JMC 3-0749-L:

$$\delta^{66}\text{Zn} = \left( \frac{(^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{sample}}}{(^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{reference}}} - 1 \right) \times 1000.$$

Results are also given normalized to the standard IRMM-3702 calibrated by Moeller et al. (2012) in Supplementary information (SI Tables 2 and 3).

The external analytical reproducibility (standard deviation) calculated from replicate measurements of the certified stream sediments LGC6189 from United Kingdom Accreditation Service (including column duplicate,  $n = 6$ ) over multiple analytical sessions was 0.02‰ and  $\delta^{66}\text{Zn}$  was determined at 0.18‰.

## 2.5. Data treatment

Metal (Pb, Zn, Cd, Tl, Hg) and metalloid (As, Sb) concentration in the sediment was normalized to Al concentration. Indeed, Al is a conservative element and a major constituent of the fine fraction (clay and fine silt) of sediments, which includes the particles most enriched in metals and metalloids (Owens et al., 2005). Al was used as a grain-size proxy and thus the normalization allowed taking into account the dilution effect by silica or calcite and compensating for the effect of grain size distribution (Bouchez et al., 2011). The Enrichment Factor (EF) was then calculated to assess the level of contamination relatively to a reference level:

$$EF = (Me/Al)_{\text{sample}} / (Me/Al)_{\text{reference}}$$

where  $(Me/Al)_{\text{sample}}$  is the concentration ratio of a metal to Al in the sediment sample and  $(Me/Al)_{\text{reference}}$  is the same ratio in the reference. To detect possible anthropogenic contamination, the reference should be representative of the local geochemical background (Meybeck, 2013). In this study, the selected reference was the average Me/Al ratio in the samples from the bottom of the sedimentary archive (layer GE1 to layer GE6) which represented the pre-industrial metal and metalloid content (Dezileau et al., 2013, accepted for publication). This approach allows to integrate the geological variability of the whole upstream watershed and to avoid local anomalies.

Concentrations ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) and enrichment factors (EFs) are given for the sedimentary archive and the whole dataset of current stream sediments in Supplementary information (SI Tables 4 and 5).

Data analysis R software was used for all statistical analyses. Correlation factors ( $R^2$ ) were calculated with Spearman method.

## 3. Results

### 3.1. Enrichment factors for the sedimentary archive and current stream sediments

In order to distinguish metals and metalloids of anthropogenic origin from natural sources, it is necessary to assess the local geochemical background, especially in a mining watershed where the concentrations in soils and sediments can be naturally high. The bottom of the sedimentary archive was considered as the geochemical background for the Gardon River watershed and used for further EF determination. This local geochemical background value was higher than the Upper Continental Crust average (Taylor and McLennan, 1995 for As, Sb, Cd, Pb, Zn and Tl; Wedepohl, 1995 for Hg) used in some studies as the reference level, by ~23-times for As, ~21-times for Sb, ~3-times for Cd, ~2.5-times for Pb, ~1.7-times for Zn and Tl and lower by ~2.3 times for Hg (Table 2).

#### 3.1.1. Sedimentary archive

Enrichment factors (EFs) of Pb, Zn, Cd, Tl, Hg, As and Sb in sediments of the archive are presented in Fig. 2. For all these elements, EF values increased from the layer GE10 to upper layers, showing metal enrichment throughout time. For As and Pb, EF reached a plateau at 1.4 (As) and 1.8 (Pb) in the layers GE10 to GE17, and then increased substantially up to 1.9 (As) and 3.5 (Pb) in the layer GE18, assigned to 1969-dated flood event (Dezileau et al., 2013, accepted for publication). For Hg, EF

value continuously increased from GE10 to GE17, the latter layer matching the 1963-dated flood event (Dezileau et al., 2013, accepted for publication), and then increased drastically in the layer GE18. For other elements (Zn, Cd, Tl and Sb), a general increase of EF value was observed from GE10 to GE18, reaching 2.1 for Zn, 3.5 for Cd, 1.9 for Tl, and 2.5 for Sb, although important variations were recorded from one layer to another and even within a single layer. For Sb, a peak was recorded in the layer GE7 whose deposition date was anterior to the beginning of large-scale mining activity on the catchment (Dezileau et al., 2013, accepted for publication).

The GE19 layer was particularly remarkable; a peak was recorded for all studied metals and metalloids and most markedly for As, Pb and Hg with EF value reaching respectively 9.9, 10.5 and 18. This layer was ascribed to an exceptional flood event in 1976 that caused important damage on tailings impoundment at the Pb/Zn Carnoulès mine (BRGM, BASOL website). The most recent layer GE20, which corresponded to the latest exceptional flood event in 2002 (Delrieu et al., 2005), presented drastically lower EF values compared to those recorded in the 1976-dated layer; these values were similar to those recorded in 1969 for Pb, Zn, Cd, Tl and As. The order of metal and metalloid enrichment in the sedimentary archive was  $\text{Hg} > \text{Cd} > \text{Sb} > \text{Pb} > \text{As} > \text{Zn} \geq \text{Tl}$  except for the layer GE19 for which As and Pb were more enriched than Cd, Sb, Tl and Zn.

#### 3.1.2. Current stream sediments

EF values for current stream sediment sample collected at station 25, close to the location of the sedimentary archive are labeled in Fig. 2, for comparison to historical record. For this sample, EF values were similar or slightly lower (for Cd) than the 2002 flood event layer values (Figs. 2 and 3), thus reflecting comparable contamination level. In order to have an overview of spatial distribution of the contamination, EF values of sediments sampled in December 2012 (the most complete campaign) are mapped on the Fig. 4 using bar charts for sediments of the main stream and a dot with EF value for sediments of the tributaries. However, the whole dataset which is used for interpretation is presented in Supplementary information (SI Table 5). Similar EF values were obtained at the station 25 and at the next upstream station 24, located downstream from the junction between the rivers Gardon of Ales and Gardon of Anduze (Fig. 4). Upstream from this junction, at the station 11 in the Gardon of Ales River and station 23 in the Gardon of Anduze River, EF values were drastically higher for Hg (EF = 6.6) and Sb (EF = 5.7) and to a lesser extent for Zn (EF = 4.9) and Cd (EF = 4.6) in the Gardon of Ales River than in the Gardon of Anduze River (EF ≈ 1.5, 1.5, 1.9 and 2.3 respectively). For other studied elements (Pb, As, Tl), EF values were similar at both stations, with average values EF of  $3.7 \pm 0.7$  for Pb,  $2.3 \pm 0.1$  for As,  $1.7 \pm 0.3$  for Tl. This indicated a significantly higher enrichment of Sb, Hg, Zn and Cd on the Gardon of Ales subwatershed compared to the Gardon of Anduze subwatershed while Pb, As, and Tl were slightly enriched on both subwatersheds.

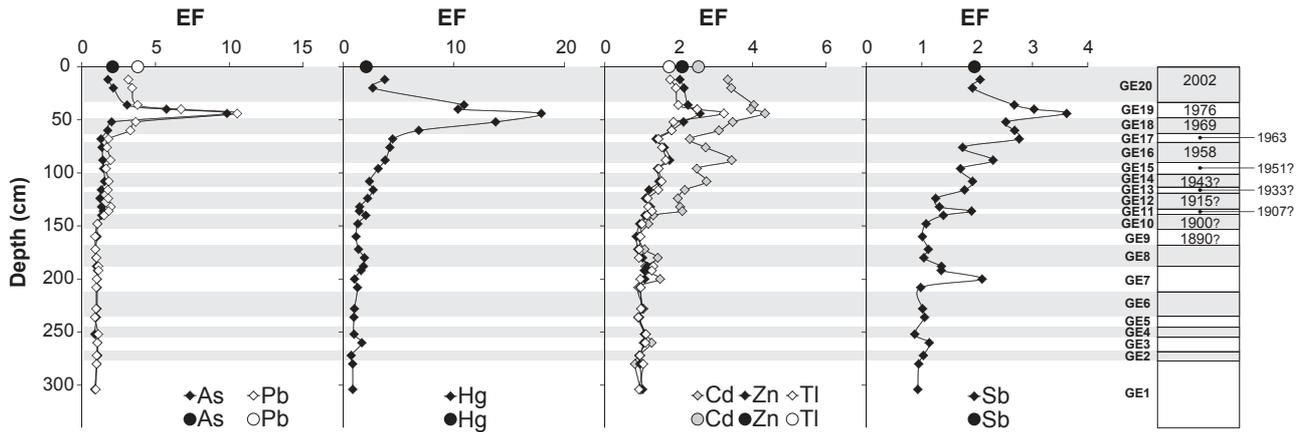
For Sb and Hg, EF values for the main stream of the Gardon of Ales River increased from background level up to 7 (Sb) and 11.6 (Hg) from upstream to downstream stations below the Sb mine-impacted tributaries (AF1 and AF2) and the coal extraction area of La Grand-Combe respectively and then decreased downflow. This reflected a contribution of these sites to Sb and Hg enrichment in the main stream sediments of the Gardon of Ales River. Conversely, EF values for Sb and

**Table 2**  
Metal/aluminum ratios in samples examined for geochemical background determination.

		As/Al.10 <sup>3</sup>	Cd/Al.10 <sup>3</sup>	Hg/Al.10 <sup>3</sup>	Pb/Al.10 <sup>3</sup>	Sb/Al.10 <sup>3</sup>	Tl/Al.10 <sup>3</sup>	Zn/Al.10 <sup>3</sup>
Sedimentary archive: Bottom layers GE1 to GE6 (n = 7)	Mean	0.42	0.0036	0.0003	0.61	0.052	0.016	1.45
	Standard error	0.04	0.0005	0.0001	0.04	0.005	0.001	0.08
Upper continental crust		0.02 <sup>a</sup>	0.0012 <sup>a</sup>	0.0007 <sup>b</sup>	0.25 <sup>a</sup>	0.002 <sup>a</sup>	0.009 <sup>a</sup>	0.88 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Taylor and McLennan (1995).

<sup>b</sup> Wedepohl (1995).



**Fig. 2.** Enrichment Factors (EFs) of As, Pb, Hg, Cd, Zn, Tl and Sb in sediments of the archive (◆) and in current stream sediments (●) sampled on November 2011 at the station 25. Dating is from Dezileau et al. (2013, accepted for publication).

Hg in the main stream sediments of the Gardon of Anduze River were lower than 2, which did not denote a significant contribution of the following Sb- and Hg-affected tributaries AF8 (EF = 57 for Sb, EF = 174 for Hg), AF9 (EF = 16 for Sb, EF = 35 for Hg) and AF10 (EF = 9.6 for Sb and EF = 24 for Hg). For other elements (Pb, Zn, As, Cd and Tl), a two-fold increase of EF values was observed for As, Zn, Cd, Tl and a three-fold increase for Pb in the main stream sediments of the Gardon of Anduze downstream the tributaries AF8, AF9 and AF10 draining old Pb/Zn mines. Moreover, a two-fold increase was observed for As, Pb and Tl, a three-fold increase for Zn and a five-fold increase for Cd in main stream sediments of the Gardon of Ales River downstream the town of Ales and the Grabieux River (AF4) which drained both Pb/Zn mines and urban area. An additional increase was also evidenced at downstream site (station 10) for Cd, reflecting the contribution of diffuse or unidentified point source.

### 3.2. Inter-element metal/aluminum ratio correlations

Inter-element Me/Al correlations may be used to characterize different groups of chemical elements with similar geochemical patterns. In the sedimentary archive, Me/Al values for Pb, Zn, Cd, Tl and As were highly correlated with each other ( $0.71 < R^2 < 0.87$ ) from GE1 to GE18 and in GE20 (Table 3); furthermore three groups of points representing (i) pre-industrial era (GE1 to GE9) (ii) industrial era until 1963 (GE10 to GE17) and (iii) industrial era in 1969 and 2002 (GE18 and GE20), were distributed along a dilution line in relation with the contamination level (Fig. 3). This suggested a common origin for these elements over time. The correlation was slightly lower between these elements and Sb ( $0.60 < R^2 < 0.75$ ) or Hg ( $0.56 < R < 0.77$ ). In the layer GE19 corresponding to the extreme 1976 flood event, the data did not follow the same

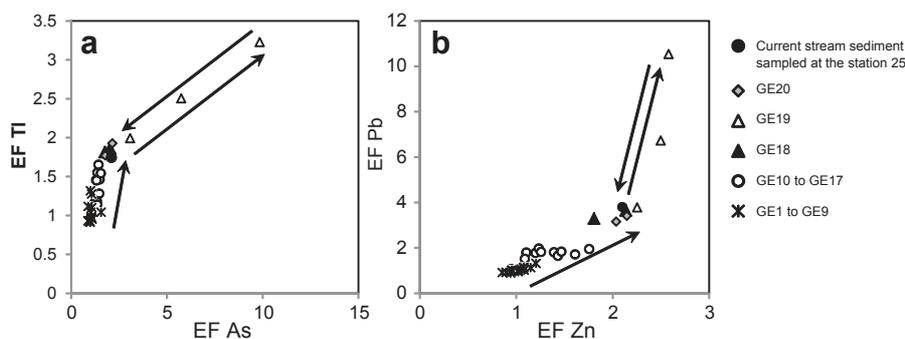
dilution line as the other layers (Fig. 3); showing a different geochemical signature.

In current main stream sediments, correlations were generally lower than in the sedimentary archive (Table 4). On the Gardon of Anduze River, positive correlations were observed between Pb, Zn, Cd, Tl, As and Hg ( $0.23 < R^2 < 0.93$ ). On the Gardon of Ales River, Pb, Zn, Cd, Tl and As were also correlated ( $0.42 < R^2 < 0.90$ ), while Hg was correlated only with As, Tl and Pb ( $0.49 < R^2 < 0.69$ ). Among these elements, Zn and Cd were highly correlated on both the Gardon of Anduze and the Gardon of Ales Rivers subwatersheds ( $R^2 = 0.93$  and  $0.91$  respectively). No correlation was observed between Sb and the 6 other elements ( $0.00 < R^2 < 0.17$ ) on any of the subwatersheds indicating a different predominant source for Sb.

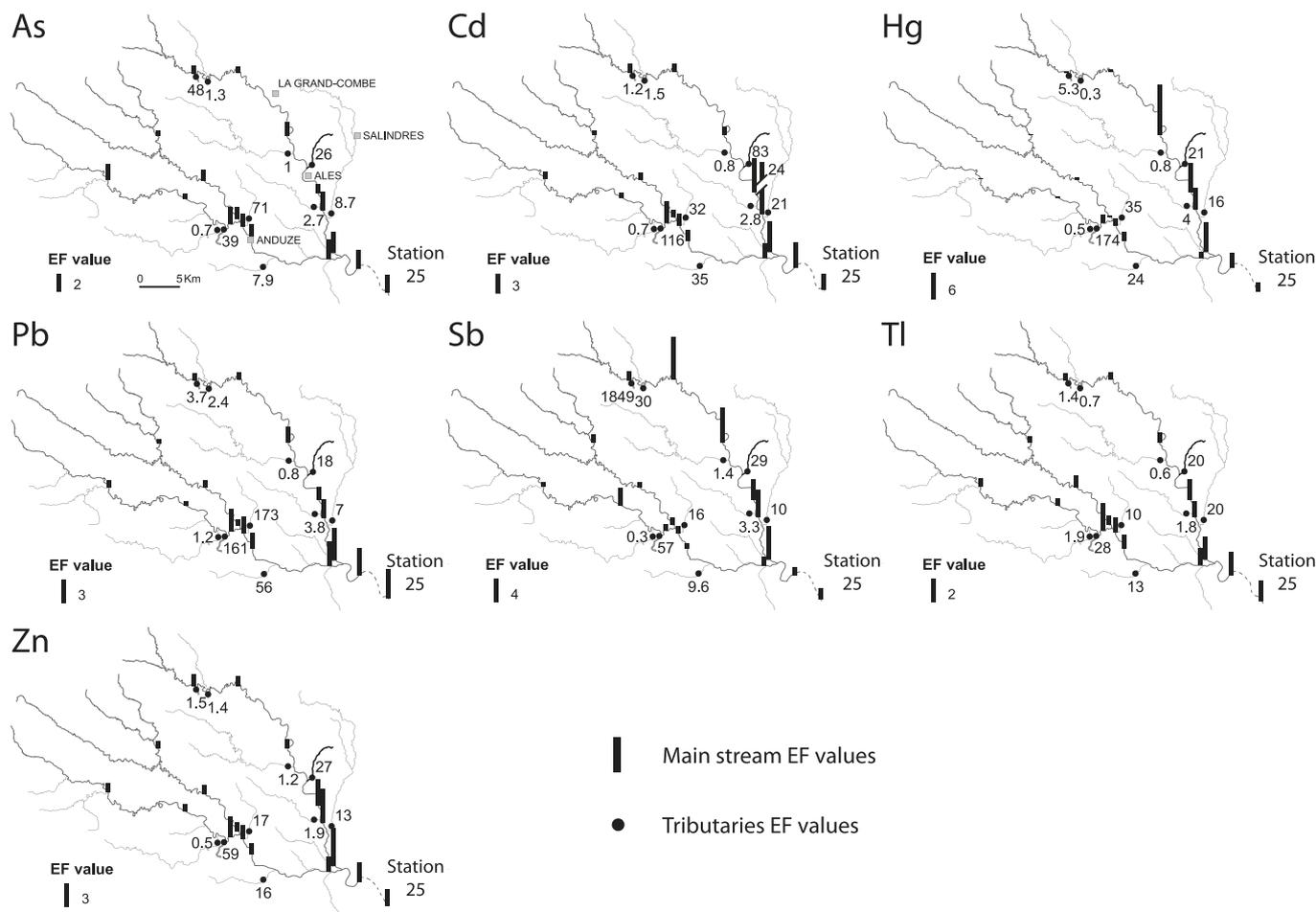
### 3.3. Zinc isotopes

Zinc isotopic composition was determined in the sedimentary archive (Fig. 5a) and in current sediments from the Gardon River including some of its tributaries (Fig. 5b). In the sedimentary archive, the range of variation of  $\delta^{66}\text{Zn}$  was quite narrow, from 0.20 to 0.26‰ (Fig. 5a). Extremely homogeneous values ( $\delta^{66}\text{Zn} = 0.26 \pm 0.02\%$ ) were obtained in the bottom of the sedimentary archive, from GE1 to GE7, whereas significant variations occurred in upper layers.

Current stream sediments from the main stream of the Gardon River exhibited  $\delta^{66}\text{Zn}$  values from 0.18 to 0.25‰, thus matching the range of the sedimentary archive (Fig. 5b). The values tended to decrease from upstream to downstream sites along the main stream of the Gardon River. Zn-contaminated tributaries exhibited significantly lower ( $\delta^{66}\text{Zn} = 0.07\%$  for AF9 and  $0.08\%$  for AF10) or higher ( $\delta^{66}\text{Zn} = 0.31\%$  for AF6)  $\delta^{66}\text{Zn}$  values.



**Fig. 3.** Temporal evolution of a) EF Tl vs. EF As and b) EF Pb vs. EF Zn in the sedimentary archive and in the current stream sediment sampled at the station 25 in 2011.



**Fig. 4.** Enrichment Factors (EFs) of As, Cd, Hg, Pb, Sb, Tl and Zn in sediments sampled during the most complete campaign (December 6–7, 2012). EFs are represented using bar charts for sediments of the main stream and a dot with EF value for sediments of the tributaries.

**3.4. Chemical partitioning of metals and metalloids**

The chemical partitioning of Cd, Zn, Pb, Tl, As and Sb in the sedimentary archive is presented in Fig. 6. The proportion of Cd, Zn, Pb, Tl and As contained in the most reactive fractions (F1 + F2 + F3) increased from the bottom to the top of the archive, following the increase of EF value. However, these metals and metalloids showed different distribution pattern. Cd was largely associated with the most reactive fractions (48% < F1 + F2 + F3 < 86%) and exhibited the highest proportion in exchangeable/carbonates fraction (F1), from 18 ± 3% on average in the bottom layers (GE1 to GE9) up to 36.5% in the most contaminated layer (GE19). For Zn, the sum of the most reactive fractions (F1 + F2 + F3) increased gradually from 11 ± 2% on average in the bottom layers (GE1 to GE9) to 49 ± 5% on average in upper layers (GE19 to GE20), the distribution among fraction F1, F2 and F3 remaining homogeneous.

**Table 3**  
Spearman's correlation matrix for the metal(loid)/aluminum ratios in the sedimentary archive.

	Zn/Al	As/Al	Cd/Al	Sb/Al	Tl/Al	Pb/Al	Hg/Al
Zn/Al							
As/Al	0.71***						
Cd/Al	0.87***	0.71***					
Sb/Al	0.69***	0.62***	0.75***				
Tl/Al	0.85***	0.72***	0.73***	0.60***			
Pb/Al	0.87***	0.77***	0.81***	0.63***	0.85***		
Hg/Al	0.69***	0.56***	0.77***	0.66***	0.70***	0.61***	

\*\*\* p-value < 0.0001.

The partitioning of Pb was dominated by Fe/Mn oxyhydroxides fraction (26% < F2 < 59%) with low exchangeable/carbonates and organic matter/sulfides fractions (F1 < 6% and F3 < 17%). Tl, As and Sb were mainly associated with the residual fraction (F4 ≥ 65.5%). For Tl and As, the Fe/Mn oxyhydroxides fraction (F2) represented up to 19% (Tl) and 25% (As).

Chemical partitioning of Cd, Zn, Pb, Tl, As and Sb in current stream sediments from the Gardon River was similar to that of the sedimentary archive (Table 5). Cd and Zn exhibited the highest proportion in exchangeable/carbonates fraction F1, ranging from 25% to 62% for Cd and from 6% to 37% for Zn, with the most reactive fractions (F1 + F2 + F3) accounting respectively for 71 ± 12% and 40 ± 16% (Table 5). For Pb, the reactive fractions represented 44 ± 12% and were dominated

**Table 4**  
Spearman's correlation matrix for the metal(loid)/aluminum ratios in current stream sediments: the left lower part is correlation coefficient (R<sup>2</sup>) for the Gardon of Ales River; the right upper part is for the Gardon of Anduze River.

	Zn/Al	As/Al	Cd/Al	Sb/Al	Tl/Al	Pb/Al	Hg/Al
Zn/Al							
As/Al	0.47*						
Cd/Al	0.90**	0.44*					
Sb/Al	0.00	0.04	0.00				
Tl/Al	0.56**	0.42*	0.49*	0.08			
Pb/Al	0.70**	0.58**	0.58**	0.00	0.58**		
Hg/Al	0.11	0.57*	0.10	0.15	0.49*	0.69*	

\* p-value < 0.05.

\*\* p-value < 0.001.

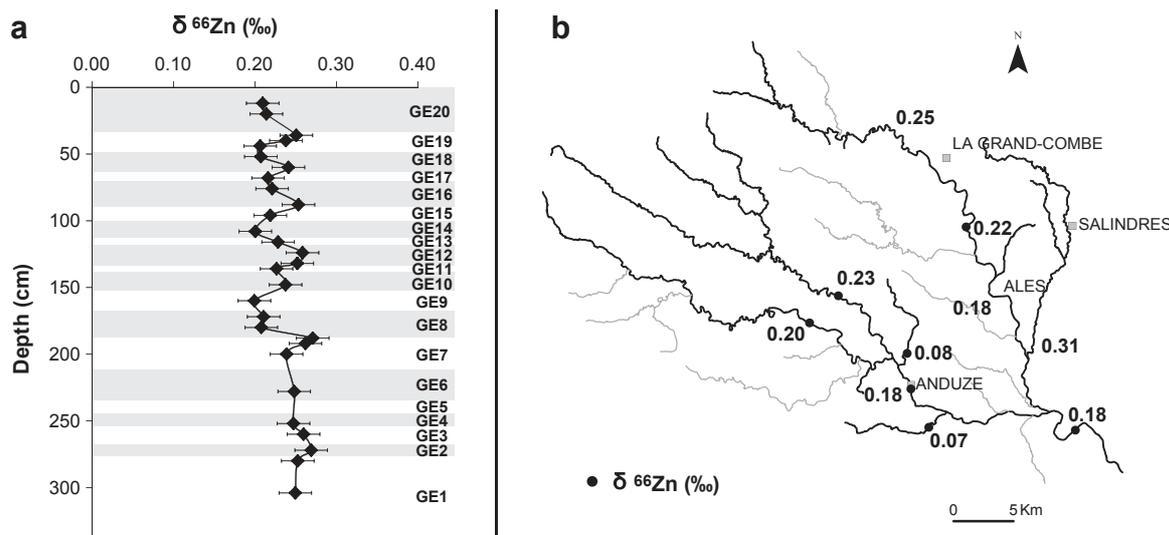


Fig. 5. a)  $\delta^{66}\text{Zn}$  (‰) variations in the sedimentary archive and b)  $\delta^{66}\text{Zn}$  (‰) in current stream sediments of the campaign of November 2011.

by the Fe/Mn oxyhydroxides fraction ( $F2 = 30 \pm 8\%$ ). Tl and As were largely bound to the residual fraction ( $F4 > 56\%$  and  $75\%$  respectively) with Fe/Mn oxyhydroxides fraction accounting for the majority of the remaining content. Sb was essentially contained in the residual fraction ( $F4 > 94\%$ ).

For Cd, Zn, Pb and to a lesser extent for Tl and As, the proportion of the most reactive fractions ( $F1 + F2 + F3$ ) in main stream sediments tended to increase from upstream to downstream sites along the watershed in relation with increased EF value.  $F1 + F2 + F3$  represented on average 62% for Cd, 27% for Zn, 40% for Pb, 6% for Tl and 12% for As in sediments of the upstream Gardon River (stations 1, 3, 13 and 15) and reached 84% for Cd, 54% for Zn, 45% for Pb, 21% for Tl and 22% for As in sediments of downstream watershed at station 24 downstream from the junction between the Gardon of Anduze and the Gardon of Ales Rivers.

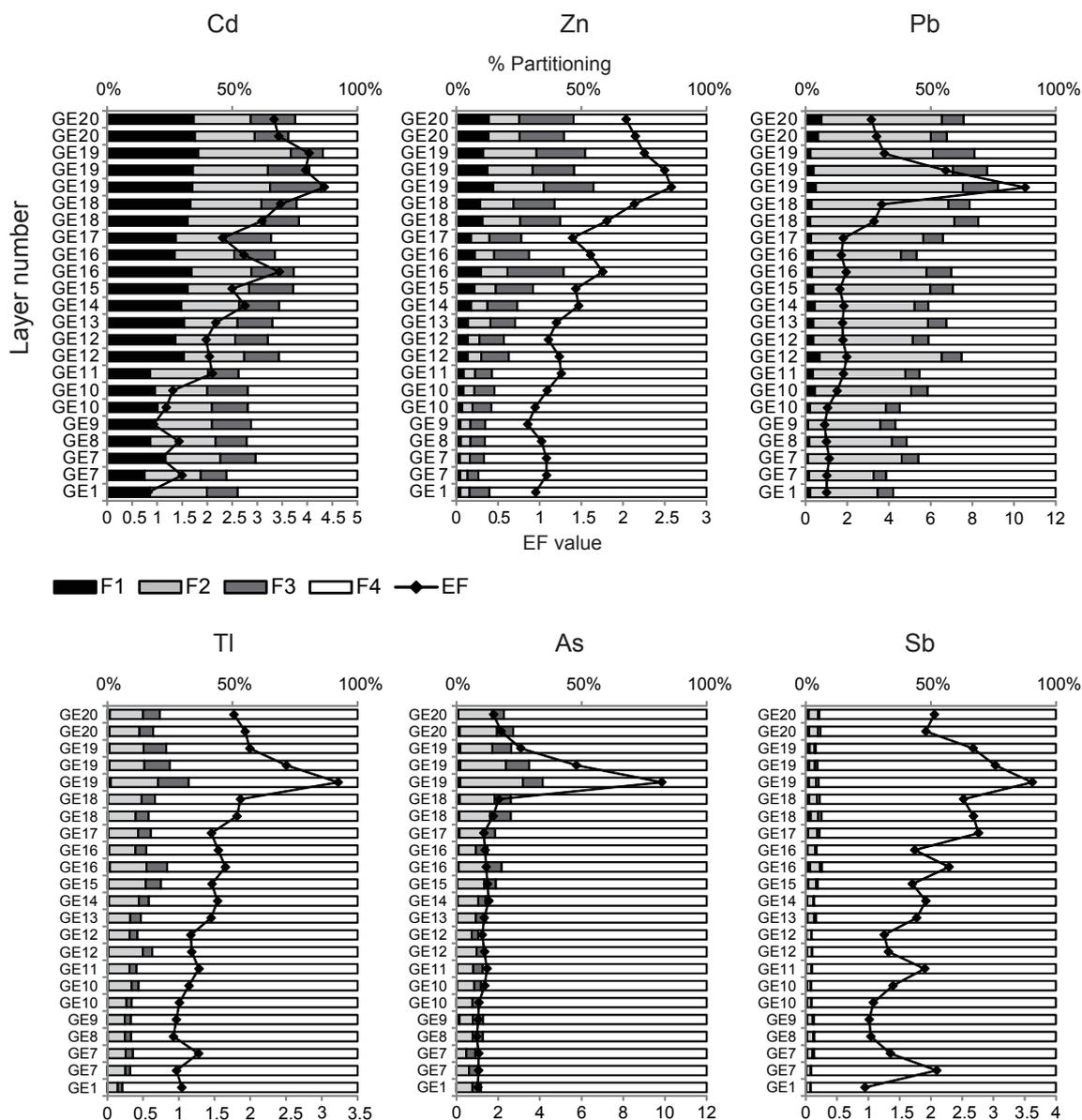
## 4. Discussion

### 4.1. Historical record of metal (Pb, Zn, Cd, Tl, Hg) and metalloid (As, Sb) contamination

The Gardon River watershed is a typical example of an ancient mining basin with multiple sources of metal contamination. The assessment of anthropogenic metal levels in this watershed and the deciphering of the origin of these contaminants is complex for several reasons: (1) the geology of the watershed, which includes several metal-mineralized areas, contributes to high metal levels in the transported sediments, thus confounding metals from anthropogenic origin, (2) the temporal variability of the hydrological regime, typical of the Mediterranean climate, with flash flood events responsible for most of the transport and deposition of polluted sediments in the riverbed and floodplain away from their contamination sources, making it difficult to acquire representative samples. Therefore, the use of a sedimentary archive, which integrates both anthropogenic metal emissions and geochemical background related to local geology of the whole upstream watershed, combined with current stream sediment analysis, can make sense for a rigorous estimation of the contamination status of the watershed. Sedimentary archives have recently been used to reconstruct watershed contamination histories in several European river basins (Audry et al., 2004b; Ayrault et al., 2012; Ferrand et al., 2012; Gocht et al., 2001; Grosbois et al., 2012; Grousset et al., 1999; Le Cloarec et al., 2011; Monna et al., 2000; Müller et al., 2000; Winkels et al., 1998); these archives are generally floodplain cores (Ayrault et al., 2012; Gocht et al., 2001; Grosbois et al., 2012; Le Cloarec et al., 2011) or reservoir

cores (Audry et al., 2004b; Müller et al., 2000). On the Gardon River watershed, there is no reservoir downstream from mining sites and it is very difficult to find intact continuous record in the floodplain mainly due to possible remobilization of sediments during flash floods which affect the watershed (Dezileau et al. accepted for publication; Delrieu et al., 2005). For these reasons, the sedimentary archive used was a high-standing flooding terrace which recorded only extreme flood events with a minimum discharge of  $2100 \text{ m}^3/\text{s}$  (Dezileau et al., 2013, accepted for publication); the recording is thus discontinuous and provides a low temporal resolution. Nevertheless, the archive has recorded (i) pre-industrial floods allowing to determine the geochemical background of the watershed and (ii) 12 floods from the late 19th century to 2002 allowing to study the evolution of contamination level throughout the industrial era. Pre-industrial levels of Pb, Zn, Cd, Tl, Hg, As, and Sb in the archive allowed to characterize the local geochemical background of the Gardon River watershed, which was highly enriched for As, Sb and to a lesser extent for Cd, Pb, Zn and Tl relatively to the Upper Continental Crust, while being slightly depleted in Hg. These results point out the importance to assess the local reference level in mine-impacted watersheds for estimation of anthropogenic status as also highlighted elsewhere (Audry et al., 2004b; Dolgoplova et al., 2006; Lapworth et al., 2012). This high geochemical background for As, Sb, Cd, Pb, Zn and Tl in the Gardon watershed was related to the presence of several mineralized areas containing pyrite, galena, sphalerite and stibnite (BRGM, SIG Mines website; Alkaaby, 1986; European Commission, 1988) on the Gardon of Ales and the Gardon of Anduze subwatersheds.

Since the late 19th century, 12 floods have been recorded by the sedimentary archive (layer GE9 to layer GE20), revealing a global enrichment of metals (Pb, Zn, Cd, Tl, Hg) and metalloids (As, Sb) in sediments of the Gardon River over time, until 1969, together with a contamination peak related to tailing dam failure in 1976 and a latest record in 2002 that presented levels similar to those of 1969 except for enrichment in Hg and Sb which was lower in 2002 than in 1969. This latest sedimentary record in 2002 might reflect remobilization of ancient floodplain sediments, acting as secondary contamination source during exceptional flooding events (Hudson-Edwards, 2003). However, the similarity of EF values in the 2002 sedimentary record and in current stream sediments (station 25), characterized by respectively high (maximum discharge of  $7200 \text{ m}^3/\text{s}$  in 2002, Dezileau et al., 2013, accepted for publication) and moderate ( $1140 \text{ m}^3/\text{s}$  in 2011, Banque Hydro website) intensity floods rather points out limited improvement of sediment quality over recent years. This historical pattern contrasted with that of large French Rivers such as the Loire River (Grosbois et al., 2012), the Seine River (Le Cloarec et al., 2011) or the Rhône River



**Fig. 6.** Chemical partitioning of Cd, Zn, Pb, Tl, As and Sb in sediments of the archive between operationally defined fractions F1, F2, F3 and F4, expressed as percentage of total metal content and enrichment factor EF values. F1: exchangeable and bound to carbonates, F2: bound to Fe/Mn oxyhydroxides, F3: bound to organic matter (OM) and sulfides and F4: residual fraction.

(Ferrand et al., 2012) where a gradual decrease was observed for most contaminants in sediments after 1980. This general decontamination has been explained by improvement of waste water treatment, de-industrialization and industrial processes changes and generally by more stringent environmental regulations (Ferrand et al., 2012; Grosbois et al., 2012; Le Cloarec et al., 2011; Meybeck, 2013).

#### 4.2. Current sediment contamination

According to the classification of pollution level based on the enrichment factor method proposed by Sutherland (2000), current stream sediments were extremely polluted ( $EF > 40$ ), very highly polluted ( $20 < EF < 40$ ) or significantly polluted ( $5 < EF < 20$ ) for all studied elements (Pb, Zn, As, Cd, Tl, Sb and Hg) in sediments of mining/urban impacted tributary (AF4), mining/industrial impacted tributary (AF6) and Pb/Zn mines impacted tributaries (AF8, AF9 and AF10). Tributaries

which drain old Sb mines (AF1 and AF2) were extremely polluted (AF1) and very highly polluted (AF2) with Sb.

In the sediments of the Gardon of Ales River, Hg and Sb were significantly ( $5 < EF < 20$ ) to moderately ( $2 < EF < 5$ ) enriched. In both the Gardon of Anduze and the Gardon of Ales Rivers, Pb, Zn, As and Cd were moderately enriched ( $2 < EF < 5$ ) downstream from polluted tributaries (AF4, AF6, AF8, AF9, AF10) while EF values for Tl reflected no or minimal pollution signal in sediments. Variation of EF values along the Gardon of Ales and the Gardon of Anduze Rivers downstream from the uppermost affected tributaries differed for the following two groups of elements. For Pb, Zn, Cd, As and Tl, EF values remained almost constant, suggesting a continuous input of these elements by several polluted tributaries along the main stream (AF8, AF9 and AF10 on the Gardon of Anduze River and AF4 and AF6 on the Gardon of Ales River). For Sb and Hg, the decrease of EF values along the flowpath may reflect the prevailing contribution of sources located on the upstream watershed and then the dilution by less contaminated

**Table 5**  
Chemical partitioning of Cd, Zn, Pb, Tl, As and Sb in current stream sediments between operationally defined fractions F1, F2, F3 and F4, expressed as percentage of total metal content and enrichment factor EF values. F1: exchangeable and bound to carbonates, F2: bound to Fe/Mn oxyhydroxides, F3: bound to organic matter (OM) and sulfides and F4: residual fraction.

Station number	Gardon of Ales River				Gardon of Anduze River				Gardon River
	1	3	9	11	13	15	22	23	24
<i>Cadmium</i>									
F1	32	40	48	38	25	27	44	62	53
F2	20	16	31	10	16	17	7	11	21
F3	16	11	9	10	17	13	25	11	10
F4	33	33	12	41	42	43	24	16	16
F1 + F2 + F3	67	67	88	59	58	57	76	84	84
EF	1.4	1.3	5.3	4.6	1.2	1.2	1.8	2.3	4.0
<i>Zinc</i>									
F1	9	11	37	12	6	8	21	22	23
F2	6	6	15	7	5	6	10	12	17
F3	13	12	13	6	13	13	20	22	14
F4	72	71	35	75	75	74	49	44	46
F1 + F2 + F3	28	29	65	25	25	26	51	56	54
EF	1.6	1.3	3.4	4.9	1.1	1.2	1.5	1.9	2.5
<i>Lead</i>									
F1	13	7	8	3	4	9	14	20	5
F2	28	33	43	19	18	30	34	31	35
F3	5	5	8	4	3	4	6	4	5
F4	54	54	41	74	75	56	46	45	55
F1 + F2 + F3	46	46	59	26	25	44	54	55	45
EF	1.0	1.0	1.7	4.2	1.0	0.9	2.0	3.2	3.6
<i>Thallium</i>									
F1	1	1	9	4	1	1	1	1	2
F2	6	3	29	17	5	2	7	6	14
F3	1	1	5	4	2	1	4	4	4
F4	92	96	56	75	92	97	89	89	79
F1 + F2 + F3	8	4	44	25	8	3	11	11	21
EF	0.7	0.6	1.8	1.9	1.0	0.7	1.2	1.5	2.1
<i>Arsenic</i>									
F1	1	2	10	1	1	2	2	2	2
F2	3	8	8	2	8	10	18	13	16
F3	2	4	3	1	3	3	4	3	4
F4	93	86	79	96	87	85	75	82	78
F1 + F2 + F3	7	14	21	4	13	15	25	18	22
EF	1.0	0.7	1.1	2.4	1.3	1.9	2.0	2.3	2.2
<i>Antimony</i>									
F1	0	0	2	0	1	0	1	1	1
F2	1	2	1	1	2	1	2	2	3
F3	0	1	1	0	0	0	1	0	1
F4	98	97	96	98	97	99	97	97	95
F1 + F2 + F3	2	3	4	2	3	1	3	3	5
EF	1.6	7.4	3.6	5.7	0.9	0.7	1.0	1.5	1.4

sediments, hydraulic sorting or storage in reservoir and floodplain (Byrne et al., 2012; Hudson-Edwards, 2003).

#### 4.3. Sources of metals and metalloids in the sedimentary archive and current stream sediments

Metal/aluminum ratios Pb, As, Zn, Cd and Tl in the sedimentary archive were found to be correlated, suggesting a common origin for these elements from the pre-industrial era until the present day. Such correlation could be ascribed to the association of these elements within the Pb/Zn mineralization that has been exploited in several mines on the Gardon of Ales and the Gardon of Anduze subwatersheds. This mineralization contained traces of cadmium in sphalerite (ZnS), arsenic in Fe-sulfides (pyrite, marcasite FeS<sub>2</sub>), in sulfosalts (proustite Ag<sub>3</sub>AsS<sub>3</sub>) and in galena (PbS), antimony in sulfosalts (pyrargyrite Ag<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub>) and in galena, mercury in Fe-sulfides and in sphalerite and thallium in Fe-sulfides (Alkaaby, 1986; Casiot et al., 2011; European Commission, 1988). In particular, the strong relationship between Zn and Cd both in the archive and in current stream sediments might reflect a homogeneous Cd content in Zn-ore in the area. The 1976 layer exhibited a different geochemical signature, with enrichment of As and Pb

compared to previous layers; this was a local characteristic of flotation residues stored behind a dam at the abandoned Carnoulès site located 60 km upstream from the archive location (Leblanc et al., 1996); the impoundment contained As-rich pyrite and galena, the wastes having exceptionally high As (~0.2%) and Pb (~0.7%) contents. Correlations of metal/aluminum ratios for Sb and Hg with other studied metal or metalloid were lower than for the other elements, suggesting a contribution of multiple sources including the Pb/Zn mineralization (Alkaaby, 1986) and Pb/Zn mine-impacted tributaries (AF4, AF6, AF8, AF9 and AF10). However, the spatial distribution of EF values for Sb in current stream sediments suggested that extraction of Sb ore and smelting works on the upstream subwatershed of the Gardon of Ales River were responsible for the Sb enrichment in main stream sediments of the Gardon River. The contamination peak at the bottom of the sedimentary archive probably reflected ancient mining works dating back to the early 19th century; first extraction (1810–1858) and smelting activities (1833–1858) were operating near the tributary AF2. Then the largest Sb mine was active between 1906 and 1948 resulting in 38,000 T of tailings drained by the tributary AF1 and an associated smelter that worked between 1896 and 1951 (BRGM, BASIAS website). For Hg, important enrichment evidenced in current

main stream sediments of the Gardon of Ales River downstream from the coal production area of La Grand-Combe suggests the predominance of this source over Pb–Zn mineralization.

The potential of Zn isotopes to track the sources of zinc have been investigated in the present study because Zn enrichment in current main stream sediments was evidenced downstream various sources (Pb/Zn mine-impacted tributaries AF8, AF9 and AF10; both urban and mine-impacted tributary AF4, both industrial and mine-impacted tributary AF6; Ales town). However, considering the prevailing Pb/Zn mining origin for Zn in sediments of the Gardon River watershed, the relatively uniform isotopic composition of the sedimentary archive and current main stream sediments ( $\delta^{66}\text{Zn} = 0.23 \pm 0.03\%$ ) was consistent. Nevertheless, significant differences were evidenced between the relatively homogeneous values at the bottom of the sedimentary archive and upper layers, also between current main stream sediments and tributaries.  $\delta^{66}\text{Zn}$  value of the natural geochemical background of the Gardon River watershed was  $0.26\% \pm 0.02\%$ , lying within background values determined at  $0.31 \pm 0.06\%$  for the Lot River watershed (Sivry et al., 2008), also located in the Massif Central Mountains in France. Local Zn-ore was found at 0.18% (unpublished data) which is close to the  $\delta^{66}\text{Zn}$  average of 0.16% proposed by Sonke et al. (2008) for sphalerite.  $\delta^{66}\text{Zn}$  values in upper layers (from GE8 to GE20) of the sedimentary archive and in current main stream sediments impacted by anthropogenic activities deviated slightly from the background value, with an average of 0.20% in the sedimentary archive and 0.18% in current main stream sediments. This was consistent with the contribution of Pb/Zn mine-impacted tributaries (AF9, AF10), characterized by lower  $\delta^{66}\text{Zn}$  value ( $\sim 0.07\%$ ), to Zn enrichment in main stream sediments.

Conversely, the higher  $\delta^{66}\text{Zn}$  value of tributary AF4 ( $\delta^{66}\text{Zn} = 0.31\%$ ), both influenced by industrial and mining sites, did not significantly increase the  $\delta^{66}\text{Zn}$  value of the main stream, showing little impact of industrial Zn source on Zn load.  $\delta^{66}\text{Zn}$  values of polluted sediments from this study were drastically lower than in reservoir sediments of the Lot River downstream from the mining and smelting area of Decazeville ( $\delta^{66}\text{Zn} = 0.75$  to  $1.35\%$ ), where the smelting process favored enrichment in the heavier isotopes in the remaining waste (Sivry et al., 2008). In the present study, ancient smelting activities on the Gardon of Ales subwatershed, at La Grand-Combe (Ministère de la Culture) did not appear to significantly influence  $\delta^{66}\text{Zn}$  value in the sediments from this watershed.

To our knowledge, the  $\delta^{66}\text{Zn}$  data presented in this study are the first for riverbed sediments from AMD-impacted streams. They showed an isotopic composition at  $\delta^{66}\text{Zn} \sim 0.07\%$ , thus within the range of 0.02 to 0.46% measured for the water compartment in a variety of streams draining historical mining district in United States and Europe (Borrok et al., 2008). This lower value for AMD-impacted sediments compared to the local Zn-ore ( $\delta^{66}\text{Zn} = 0.18\%$ ) was unexpected considering the low isotopic fractionation during Zn sulfide dissolution (Fernandez and Borrok, 2009) and the preferential uptake of heavier Zn isotopes during adsorption on ferrihydrite, which precipitates in AMD-impacted rivers (Aranda et al., 2012; Balistrieri et al., 2008; Borrok et al., 2008). However, it probably reflects the complex processes leading to enrichment either in the heavier or in the lighter isotopes depending on the mineral phase onto which Zn is sorbed (Pokrovsky et al., 2005). Moreover, Borrok et al. (2008) highlighted that lighter isotopes are enriched in the solid reservoir during important diel fluctuations of dissolved Zn concentrations. Considering the variety of processes involved in the cycle of Zn in AMD-impacted streams, further research would be required to elucidate those controlling Zn isotopic composition in our mine-impacted streambed sediments.

#### 4.4. Environmental significance of metal partitioning in sediments

Considering the relatively high enrichment factors for the studied metals and metalloids in the sediments of the Gardon River watershed, it is important to evaluate the potential mobility of these elements in

the sediments that can act as a chemical sink or a potential source of pollutants to the overlying water. The three first fractions (F1, F2 and F3) define as exchangeable, reducible and oxidizable fractions are supposed to contain metals that may be mobilized toward the aqueous phase by changing redox conditions i.e. from reducing to oxidizing (floods, dredging), and conversely from oxidizing to reducing (early diagenesis) or pH conditions (Byrne et al., 2012). Subsequently to their release, metals may be transported downstream in the dissolved phase or they might re-distribute to another solid phase in the sediment (Audry et al., 2010; Byrne et al., 2012). Considering the percentage of metals and metalloids extracted in the fractions F1 + F2 + F3, the order of potential mobility in the sedimentary archive and in current stream sediments was  $\text{Sb} (1\text{--}7\%) < \text{Tl} (3\text{--}34\%) = \text{As} (4\text{--}35\%) < \text{Zn} (9\text{--}65\%) < \text{Pb} (25\text{--}77\%) < \text{Cd} (48\text{--}88\%)$ . Comparison with other studies is limited due to the diversity of the extraction protocols used (Byrne et al., 2012; Filgueiras et al., 2002). Nevertheless, other authors using BCR procedure or a similar one also reported an important potential mobility for Cd, Zn and Pb in mine affected rivers. For As and Sb, geochemical associations and subsequent estimation of their potential mobility in mine-affected stream sediments differed widely through studies. Galán et al. (2003) showed that As was mainly bound to the relatively mobile pool in poorly crystallized Fe and Mn oxyhydroxides (fraction F2) in acidic Odiel and Tinto Rivers (Spain) affected by AMD while other studies reported low mobility for As in other mining impacted environments (Bird et al., 2003; Grosbois et al., 2001; Rapant et al., 2006). Association of Sb to the residual fraction evidenced in other mine-impacted watersheds (Grosbois et al., 2001; Kraus and Wiegand, 2006; Rapant et al., 2006) was ascribed to its presence in stibnite which is an insoluble sulfide phase (Kraus and Wiegand, 2006).

An increase of the proportion of the most reactive fractions (F1 + F2 + F3) was observed in relation with EF increase for Cd, Zn, Pb and to a lesser extent for As and Tl both in the sedimentary archive and in current main stream sediments of the Gardon River. Such an increase of metal mobility associated to anthropogenic contamination was already observed in other mining environments (Byrne et al., 2012) and industrial or urban affected rivers (Gagnon et al., 2009; Kim et al., 2009) showing that sediments may not act as a permanent sink for these metals.

## 5. Conclusion

This study provided evidence of the gradual enrichment of Pb, Zn, Cd, Tl, Hg, As and Sb in the sediments of the Gardon watershed since the late 19th century related to the beginning of the industrial era and a remaining contamination pattern in recent decades, in contrast to the general decontamination observed for large French rivers.

The combination of inter-element relationships and spatial distribution of EF values allowed to point out the main sources of metals and metalloids in sediments, i.e. Pb/Zn ore exploitation (Pb, Zn, As, Tl, Cd), antimony mining (Sb) and coal extraction (Hg). Zinc isotopic composition provided modestly useful complement to the traditional geochemistry results, in this particular context. The contribution of lighter  $\delta^{66}\text{Zn}$  value of AMD-impacted streams decreases only slightly the isotopic composition of the Gardon River sediments. Anthropogenic enrichment of metals and metalloids from mining origin in sediments of the Gardon River was associated to increased potential mobility, as estimated by sequential extraction, for Cd, Pb, Zn and to a lesser extent for As and Tl.

Altogether, these results showed that about fifty years after the closure of mines, the former mining sites remained the prevailing sources of Pb, Zn, Cd, Tl, Hg, As and Sb in sediments of the Gardon River, some of these contaminants initially trapped in the sediment being potentially mobilizable toward the aqueous medium by changing environmental conditions. Further studies are necessary to quantify the contribution of specific mining sites to global metal and metalloid enrichment in sediments of the Gardon River and to determine if

these sediments may actually become a source of contaminant to the overlying water.

Supplementary data to this article can be found online at <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.02.078>.

### Conflict of interest

All authors claim that they do not have any actual or potential conflict of interest including any financial, personal or other relationships with other people or organizations within three years of beginning the submitted work that could inappropriately influence, or be perceived to influence, their work.

### Acknowledgments

The authors would like to thank Sophie Delpoux for fieldwork and analysis and Daniel Cossa for mercury analysis. Jérôme Chmeleff and Philippe Télouk are gratefully acknowledged for zinc isotopic analysis at Toulouse and Lyon. This study was supported by the EC2CO-INSU program and OSU OREME (<http://www.oreme.univ-montp2.fr>).

### References

- Alkaaby A. Conglomérats minéralisés (Pb–Ba–Fe) du Trias basal sur la bordure sud-est des Cévennes: exemple du système fluvial en tresse de Carnoulès (Gard). Thèse Université des Sciences et Techniques du Languedoc/Université des Sciences et Techniques du Languedoc; 1986. p.154.
- Aranda S, Borrok DM, Wanty RB, Balistrieri LS. Zinc isotope investigation of surface and pore waters in a mountain watershed impacted by acid rock drainage. *Sci Total Environ* 2012;420:202–13.
- Audry S, Schäfer J, Blanc G, Bossy C, Lavaux G. Anthropogenic components of heavy metal (Cd, Zn, Cu, Pb) budgets in the Lot–Garonne fluvial system (France). *Appl Geochem* 2004;19(5):769–86. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2003.10.002>.
- Audry S, Schäfer J, Blanc G, Jouanneau J-M. Fifty-year sedimentary record of heavy metal pollution (Cd, Zn, Cu, Pb) in the Lot River reservoirs (France). *Environ Pollut* 2004b;132(3):413–26. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2004.05.025>.
- Audry S, Grosbois C, Briil H, Schäfer J, Kierczak J, Blanc G. Post-depositional redistribution of trace metals in reservoir sediments of a mining/smelting-impacted watershed (the Lot River, SW France). *Appl Geochem* 2010;25(6):778–94. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.02.009>.
- Ayrault S, Roy-Barman M, Le Cloarec M-F, Priadi CR, Bonté P, Göpel C. Lead contamination of the Seine River, France: geochemical implications of a historical perspective. *Chemosphere* 2012;87(8):902–10. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.01.043>.
- Balistrieri LS, Borrok DM, Wanty RB, Ridley WI. Fractionation of Cu and Zn isotopes during adsorption onto amorphous Fe(III) oxyhydroxide: experimental mixing of acid rock drainage and ambient river water. *Geochim Cosmochim Acta* 2008;72(2):311–28.
- Banque Hydro. EauFrance. Last accessed on 11/26/2013, <http://www.hydro.eaufrance.fr/>.
- Bird G, Brewer PA, Macklin MG, Balteanu D, Driga B, Serban M, et al. The solid state partitioning of contaminant metals and As in river channel sediments of the mining affected Tisa drainage basin, northwestern Romania and eastern Hungary. *Appl Geochem* 2003;18(10):1583–95. [http://dx.doi.org/10.1016/S0883-2927\(03\)00078-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0883-2927(03)00078-7).
- Bonilla-Valverde D, Ruiz-Laguna J, Muñoz A, Ballesteros J, Lorenzo F, Gómez-Ariza JL, et al. Evolution of biological effects of Aznalcollar mining spill in the Algerian mouse (*Mus spretus*) using biochemical biomarkers. *Toxicology* 2004;197(2):123–38. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tox.2003.12.010>.
- Borrok DM, Nimick DA, Wanty RB, Ridley WI. Isotopic variations of dissolved copper and zinc in stream waters affected by historical mining. *Geochim Cosmochim Acta* 2008;72(2):329–44. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2007.11.014>.
- Borrok DM, Wanty RB, Ridley WI, Lamothe PJ, Kimball BA, Verplanck PL, et al. Application of iron and zinc isotopes to track the sources and mechanisms of metal loading in a mountain watershed. *Appl Geochem* 2009;24(7):1270–7. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.03.010>.
- Bouchez J, Lupker M, Gaillardet J, France-Lanord C, Maurice L. How important is it to integrate riverine suspended sediment chemical composition with depth? Clues from Amazon River depth-profiles. *Geochim Cosmochim Acta* 2011;75(22):6955–70.
- BRGM, BASOL. Last accessed on 11/26/2013, <http://basol.developpement-durable.gouv.fr/>.
- BRGM, InfoTerre. Last accessed on 11/26/2013, <http://infoterre.brgm.fr/>.
- BRGM, SIG Mines. Last accessed on 11/26/2013, <http://sigminesfrancebrgm.fr/>.
- BRGM, BASIAS. Inventaire historique de sites industriels et activités de service. Last accessed on 11/26/2013, <http://basias.brgm.fr/>.
- Byrne P, Wood PJ, Reid I. The impairment of river systems by metal mine contamination: a review including remediation options. *Crit Rev Environ Sci Technol* 2012;42(19):2017–77. <http://dx.doi.org/10.1080/10643389.2011.574103>.
- Caruso B, Cox T, Runkel R, Velleux M, Bencala K, Nordstrom D, et al. Metals fate and transport modelling in streams and watersheds: state of the science and USEPA workshop review. *Hydrol Process* 2008;22:4011–21. <http://dx.doi.org/10.1002/hyp>.
- Casiot C, Egal M, Elbaz-Poullichet F, Bruneel O, Bancon-Montigny C, Cordier M-A, et al. Hydrological and geochemical control of metals and arsenic in a Mediterranean river contaminated by acid mine drainage (the Amous River, France): preliminary assessment of impacts on fish (*Leuciscus cephalus*). *Appl Geochem* 2009;24(5):787–99. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.01.006>.
- Casiot C, Egal M, Bruneel O, Verma N, Parmentier M, Elbaz-Poullichet F. Predominance of aqueous Tl (I) species in the river system downstream from the abandoned Carnoules Mine (Southern France). *Environ Sci Technol* 2011;45(1):2056–64.
- Chen J, Gaillardet J, Louvat P. Zinc isotopes in the Seine River waters, France: a probe of anthropogenic contamination. *Environ Sci Technol* 2008;42(17):6494–501. <http://dx.doi.org/10.1021/es800725z>.
- Chen J, Gaillardet J, Louvat P, Huon S. Zn isotopes in the suspended load of the Seine River, France: isotopic variations and source determination. *Geochim Cosmochim Acta* 2009;73(14):4060–76. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2009.04.017>.
- Cherry DS, Currie RJ, Soucek DJ, Latimer HA, Trent GC. An integrative assessment of a watershed impacted by abandoned mined land discharges. *Environ Pollut* 2001;111(3):377–88.
- Cloquet C, Carignan J, Libourel G. Isotopic composition of Zn and Pb atmospheric depositions in an urban/periurban area of northeastern France. *Environ Sci Technol* 2006;40(21):6594–600.
- Cloquet C, Carignan J, Lehmann MF, Vanhaecke F. Variation in the isotopic composition of zinc in the natural environment and the use of zinc isotopes in biogeosciences: a review. *Anal Bioanal Chem* 2008;390(2):451–63. <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-007-1635-y>.
- Delrieu G, Ducrocq V, Gaume E, Nicol J, Payrastré O, Yates E, et al. The catastrophic flash-flood event of 8–9 September 2002 in the Gard region, France: a first case study for the Cévennes–Vivarais Mediterranean Hydrometeorological. *J Hydrometeorol* 2005;6:34–52.
- Dezileau L, Terrier B, Berger JF, Blanchemanche P, Freyrier R, Latapie A, et al. In: Reconstitution des crues extrêmes du Gardon à partir d'une analyse paléohydrologique. Société Hydrotechnique de France; 2013. p. 1–12.
- Dezileau L, Terrier B, Berger JF, Blanchemanche P, Freyrier R, Bremond L, et al. A multi-dating approach applied to historical slackwater flood deposits of the Gardon River, SE France. *Geomorphology* 2014. [accepted for publication].
- Dolgoplova A, Weiss DJ, Seltmann R, Kober B, Mason TFD, Coles B, et al. 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). *Appl Geochem* 2006;21(4):563–79. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2005.12.014>.
- Ettler V, Mihaljevic M, Sebek O, Molek M, Grygar T, Zeman J. Geochemical and Pb isotopic evidence for sources and dispersal of metal contamination in stream sediments from the mining and smelting district of Příbram, Czech Republic. *Environ Pollut* 2006;142(3):409–17. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2005.10.024>.
- European Commission: Donato M, Van Wambeke L, editors. Summary reports of the subprogramme: metals and mineral substances (1982–85), vol. 1. Commission; 1988. p. 552.
- Fernandez A, Borrok DM. Fractionation of Cu, Fe, and Zn isotopes during the oxidative weathering of sulfide-rich rocks. *Chem Geol* 2009;264:1–12. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.01.024>.
- Ferrand E, Eyrolle F, Radakovitch O, Provansal M, Dufour S, Vella C, et al. Historical levels of heavy metals and artificial radionuclides reconstructed from overbank sediment records in lower Rhône River (South-East France). *Geochim Cosmochim Acta* 2012;82:163–82. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2011.11.023>.
- Filgueiras AV, Lavilla I, Bendicho C. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *J Environ Monit* 2002;4(6):823–57. <http://dx.doi.org/10.1039/b207574c>.
- Gagnon C, Turcotte P, Vigneault B. Comparative study of the fate and mobility of metals discharged in mining and urban effluents using sequential extractions on suspended solids. *Environ Geochem Health* 2009;31(6):657–71. <http://dx.doi.org/10.1007/s10653-008-9223-4>.
- Galán E, Gómez-Ariza J, Gonzales I, Fernandez-Caliani J, Morales E, Giraldez I. Heavy metal partitioning in river sediments severely polluted by acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt. *Appl Geochem* 2003;18:409–21.
- Gocht T, Moldenhauer K, Püttmann W. Historical record of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and heavy metals in floodplain sediments from the Rhine River (Hessisches Ried, Germany). *Appl Geochem* 2001;16:1707–21.
- Gosar M, Miler M. Anthropogenic metal loads and their sources in stream sediments of the Meža River catchment area (NE Slovenia). *Appl Geochem* 2011;26(11):1855–66. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.06.009>.
- Gray N. Environmental impact and remediation of acid mine drainage: a management problem. *Environ Geol* 1997;30:62–71.
- Grimalt JO, Ferrer M, Macpherson E. The mine tailing accident in Aznalcollar. *Sci Total Environ* 1999;242:3–11.
- Grosbois Cecile, Horowitz AJ, Smith JJ, Erick KA. The effect of mining and related activities on the sediment–trace element geochemistry of Lake Coeur d'Alene, Idaho, USA. Part III. Downstream effects: the Spokane River Basin. *Hydrol Process* 2001;15(5):855–75.
- Grosbois C, Meybeck M, Lestel L, Lefèvre I, Moatar F. Severe and contrasted polymetallic contamination patterns (1900–2009) in the Loire River sediments (France). *Sci Total Environ* 2012;435–436:290–305. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.06.056>.
- Grousset FE, Jouanneau JM, Castaing P, Lavaux G, Latouche C. A 70 year record of contamination from industrial activity along the Garonne River and its tributaries (SW France). *Estuar Coast Shelf Sci* 1999;48(3):401–14. <http://dx.doi.org/10.1006/ecs.1998.0435>.
- Hudson-Edwards K. Sources, mineralogy, chemistry and fate of heavy metal-bearing particles in mining-affected river systems. *Mineral Mag* 2003;67(2):205–17. <http://dx.doi.org/10.1180/0026461036720095>.
- Hudson-Edwards K, Macklin M, Taylor M. Historic metal mining inputs to Tees River sediment. *Sci Total Environ* 1997;194/195:437–45.

- Jarvis A, Younger P. Dominating chemical factors in mine water induced impoverishment of the invertebrate fauna of two streams in the Durham Coalfield, UK. *Chem Ecol* 1997;13(4):249–70.
- Johnson DB, Hallberg KB. Acid mine drainage remediation options: a review. *Sci Total Environ* 2005;338:3–14. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.09.002>.
- Kim Y, Kim B-K, Kim K. Distribution and speciation of heavy metals and their sources in Kumho River sediment, Korea. *Environ Earth Sci* 2009;60(5):943–52. <http://dx.doi.org/10.1007/s12665-009-0230-2>.
- Kimball BA, Runkel RL. Spatially detailed quantification of metal loading for decision making: metal mass loading to American Fork and Mary Ellen Gulch, Utah. *Mine Water Environ* 2009;28(4):274–90. <http://dx.doi.org/10.1007/s10230-009-0085-5>.
- Kraus U, Wiegand J. Long-term effects of the Aznalcollar mine spill-heavy metal content and mobility in soils and sediments of the Guadimar River Valley (SW Spain). *Sci Total Environ* 2006;367:855–71. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.12.027>.
- Lapworth D, Knights K, Key R, Johnson C, Ayoade E, Adekanmi M, et al. Geochemical mapping using stream sediments in west-central Nigeria: implications for environmental studies and mineral exploration in West Africa. *Appl Geochem* 2012;27(6):1035–52. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.02.023>.
- Le Cloarec M-F, Bonte PH, Lestel L, Lefèvre I, Ayrault S. Sedimentary record of metal contamination in the Seine River during the last century. *Phys Chem Earth A/B/C* 2011;36(12):515–29. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pce.2009.02.003>.
- Leblanc M, Acharh B, Othman D Ben, Luck J. Accumulation of arsenic from acidic mine waters by ferruginous bacterial accretions (stromatolites). *Appl Geochem* 1996;11(96):541–54.
- MacKenzie A, Pulford I. Investigation of contaminant metal dispersal from a disused mine site at Tyndrum, Scotland, using concentration gradients and stable Pb isotope ratios. *Appl Geochem* 2002;17(8):1093–103. [http://dx.doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00007-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00007-0).
- Macklin MG, Hudson-Edwards KA, Dawson EJ. The significance of pollution from historic metal mining in the Pennine orefields on river sediment contaminant fluxes to the North Sea. *Sci Total Environ* 1997;194–195(96):391–7. [http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697\(96\)05378-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697(96)05378-8).
- Macklin M, Brewer P, Balteanu D. The long term fate and environmental significance of contaminant metals released by the January and March 2000 mining tailings dam failures in Maramureş County, upper Tisa Basin, Romania. *Appl Geochem* 2003;18:241–57.
- Macklin MG, Brewer PA, Hudson-Edwards KA, Bird G, Coulthard TJ, Dennis IA, et al. A geomorphological approach to the management of rivers contaminated by metal mining. *Geomorphology* 2006;79:423–47. <http://dx.doi.org/10.1016/j.geomorph.2006.06.024>.
- Maréchal C, Télouk P, Albarède F. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chem Geol* 1999;156:251–73.
- Mattielli N, Petit JCJ, Deboudt K, Flament P, Perdrix E, Taillez A, et al. Zn isotope study of atmospheric emissions and dry depositions within a 5 km radius of a Pb–Zn refinery. *Atmos Environ* 2009;43(6):1265–72. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.11.030>.
- Mayes WM, Johnston D, Potter HAB, Jarvis AP. A national strategy for identification, prioritisation and management of pollution from abandoned non-coal mine sites in England and Wales. I. Methodology development and initial results. *Sci Total Environ* 2009;407(21):5435–47. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.06.019>.
- Meybeck M. Heavy metal contamination in rivers across the globe: an indicator of complex interactions between societies and catchments. *Proceedings of H04 Understanding Freshwater Quality Problems in a Changing World*, vol. 361. ; 2013. p. 3–16.
- Michard G, Faucherre J. Étude géochimique de l'altération des minerais sulfurés de St. Sébastien d'Aigrefeuille. *Chem Geol* 1970;6:63–84.
- Mighanetara K, Braungardt CB, Rieuwerts JS, Azizi F. Contaminant fluxes from point and diffuse sources from abandoned mines in the River Tamar catchment, UK. *J Geochem Explor* 2009;100:116–24. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2008.03.003>.
- Miller J. The role of fluvial geomorphic processes in the dispersal of heavy metals from mine sites. *J Geochem Explor* 1997;58:101–18.
- Ministère de la Culture. Inventaire général du patrimoine culturel, base de donnée Mérimée. Last accessed on 11/26/2013, <http://www.inventaire.culture.gouv.fr/>.
- Moeller K, Schoenberg R, Pedersen R-B, Weiss D, Dong S. Calibration of the New Certified Reference Materials ERM-AE633 and ERM-AE647 for copper and IRMM-3702 for zinc isotope amount ratio determinations. *Geostand Geoanal Res* 2012;36(2):177–99. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1751-908X.2011.00153.x>.
- Monna F, Hamer K, Lévêque J, Sauer M. Pb isotopes as a reliable marker of early mining and smelting in the Northern Harz province (Lower Saxony, Germany). *J Geochem Explor* 2000;68:201–10.
- Monna F, Camizuli E, Revelli P, Biville C, Thomas C, Losno R, et al. Wild brown trout affected by historical mining in the Cévennes National Park, France. *Environ Sci Technol* 2011;45(16):6823–30. <http://dx.doi.org/10.1021/es200755n>.
- Moore JN, Langner HW. Can a river heal itself? Natural attenuation of metal contamination in river sediment. *Environ Sci Technol* 2012;46(5):2616–23. <http://dx.doi.org/10.1021/es203810j>.
- Moore J, Luoma S. Hazardous wastes from large-scale metal extraction. A case study. *Environ Sci Technol* 1990;24(9):1278–85.
- Müller J, Ruppert H, Muramatsu Y, Schneider J. Reservoir sediments – a witness of mining and industrial development (Malter Reservoir, eastern Erzgebirge, Germany). *Environ Geol* 2000;39(12):1341–51.
- Nriagu J, Pacyna J. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* 1988;333:134–9.
- Owens PN, Batalla RJ, Collins AJ, Gomez B, Hicks DM, Horowitz AJ, et al. Fine-grained sediment in river systems: environmental significance and management issues. *River Res Appl* 2005;21(7):693–717. <http://dx.doi.org/10.1002/rra.878>.
- Peplow D, Edmonds R. The effects of mine waste contamination at multiple levels of biological organization. *Ecol Eng* 2005;24:101–19. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoleng.2004.12.011>.
- Pokrovsky OS, Viers J, Freyrier R. Zinc stable isotope fractionation during its adsorption on oxides and hydroxides. *J Colloid Interface Sci* 2005;291(1):192–200. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2005.04.079>.
- Rapant S, Dietzová Z, Cíčanová S. Environmental and health risk assessment in abandoned mining area, Zlata Idka, Slovakia. *Environ Geol* 2006;51(3):387–97. <http://dx.doi.org/10.1007/s00254-006-0334-x>.
- Rauret C, López-Sánchez JF, Sahuquillo A, Rubio R, Davidson C, Ure A, et al. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *J Environ Monit* 1999;1(1):57–61.
- Rolley J. La petite histoire du plomb et du zinc en Cévennes. Last accessed on 11/26/2013, <http://www.rolley.fr/Geologie.html>.
- Rosman KJR, Taylor PDP. Isotopic compositions of the elements 1997 (Technical Report). *Pure Appl Chem* 1998;70(1):217–35.
- Salomons W. Environmental impact of metals derived from mining activities: processes, predictions, prevention. *J Geochem Explor* 1995;52:5–23.
- Schwarzenbach RP, Egli T, Hofstetter TB, von Gunten U, Wehrli B. Global water pollution and human health. *Annu Rev Environ Resour* 2010;35(1):109–36. <http://dx.doi.org/10.1146/annurev-environ-100809-125342>.
- Sivry Y, Riotté J, Sonke J, Audry S, Schafer J, Viers J, et al. Zn isotopes as tracers of anthropogenic pollution from Zn-ore smelters. The Riou Mort–Lot River system. *Chem Geol* 2008;255:295–304. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.06.038>.
- SMAGE des Gardons. Étude de la qualité des eaux du bassin des Gardons; 2011. p. 380.
- Sonke J, Sivry Y, Viers J, Freyrier R, Dejonghe L, Andre L, et al. Historical variations in the isotopic composition of atmospheric zinc deposition from a zinc smelter. *Chem Geol* 2008;252:145–57. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.02.006>.
- Sutherland R. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environ Geol* 2000;39(6):611–27.
- Taylor SR, McLennan SM. The geochemical evolution of the continental crust. *Rev Geophys* 1995;33(2):241–65.
- Thapalia A, Borrok D, Van Metre P, Musgrove M, Landa E. Zn and Cu isotopes as tracers of anthropogenic contamination in a sediment core from an urban lake. *Environ Sci Technol* 2010;44(5):1544–50. <http://dx.doi.org/10.1021/es902933y>.
- Vincent M. In: Cevenole Terre, editor. *Les Mines des Cévennes*; 2006. p. 320.
- Wedepohl KH. The composition of the continental crust. *Geochim Cosmochim Acta* 1995;59(7):1217–32.
- Weiss D, Rehkämper M, Schoenberg R, McLaughlin M, Kirby J, Campbell P, et al. Application of nontraditional stable-isotope systems to the study of sources and fate of metals in the environment. *Environ Sci Technol* 2008;42(3):655–64.
- Winkels HJ, Kroonenberg SB, Lychagin MY, Marin G, Ruskov GV, Kasimov NS. Geochronology of priority pollutants in sedimentation zones of the Volga and Danube delta in comparison with the Rhine delta. *Appl Geochem* 1998;13(5):581–91. [http://dx.doi.org/10.1016/S0883-2927\(98\)00002-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0883-2927(98)00002-X).
- Younger P, Wolkersdorfer C. Mining impacts on the fresh water environment: technical and managerial guidelines for catchment scale management. *Mine Water Environ* 2004;23:2–80.

Article 1 : Supplementary Information

**SI, Table 1 : Sampling station locations**

	<b>Station</b>	<b>Longitude</b>	<b>Latitude</b>
	1	3.9015	44.2477
	2	3.9138	44.2474
	3	3.9724	44.2478
	3	3.9148	44.1236
	4	4.0137	44.2208
	5	4.0493	44.1736
	6	4.0783	44.1403
	7	4.0754	44.1322
	8	4.0795	44.1202
	9	4.0956	44.1066
	10	4.1026	44.0863
Main stream sediments	11	4.1180	44.0374
	12	3.8429	44.1763
	14	3.9661	44.0794
	15	3.7626	44.1267
	16	3.8844	44.1034
	17	3.9221	44.0822
	18	3.9333	44.0771
	19	3.9429	44.0743
	20	3.9554	44.0731
	21	3.9735	44.0726
	22	3.9886	44.0521
	23	4.1101	44.0302
	24	4.1585	44.0182
	25	4.3221	43.9309
	Tributary sediments	AF1	3.9054
AF2		3.9241	44.2381
AF3		4.0493	44.1531
AF4		4.0874	44.1394
AF5		4.0892	44.0907
AF6		4.1166	44.0829
AF7		3.9348	44.0663
AF8		3.9451	44.0669
AF9		3.9854	44.0790
AF10		4.0062	44.0226
Sedimentary archive	GE	4.4285	43.9369

**SI, Table 2 :  $\delta^{66}\text{Zn}$  values in the sedimentary archive relative to the standards “JMC Lyon 3-0749-L” and “IRMM 3702”**

Sampling depth <sup>a</sup> (cm)	$\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC 3-0749-L}}$	$\delta^{66}\text{Zn}_{\text{IRMM 3702}}$
12	0.21	-0.08
20	0.21	-0.08
36	0.25	-0.04
40	0.24	-0.05
44	0.21	-0.08
52	0.21	-0.08
60	0.24	-0.05
68	0.22	-0.07
76	0.22	-0.07
88	0.25	-0.04
96	0.22	-0.07
108	0.20	-0.09
116	0.23	-0.06
124	0.26	-0.03
132	0.25	-0.04
136	0.23	-0.06
148	0.24	-0.05
160	0.20	-0.09
172	0.21	-0.08
180	0.21	-0.08
188	0.27	-0.02
192	0.26	-0.03
200	0.24	-0.05
228	0.25	-0.04
236	0.25	-0.04
252	0.25	-0.04
260	0.26	-0.03
272	0.27	-0.02
280	0.25	-0.04
304	0.25	-0.04

<sup>a</sup>measured from the top of the terrace

SI, Table 3 :  $\delta^{66}\text{Zn}$  values in current stream sediments of the campaign of November 2011 relative to the standards “JMC Lyon 3-0749-L” and “IRMM 3702”

Station number	$\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC 3-0749-L}}$	$\delta^{66}\text{Zn}_{\text{IRMM 3702}}$
3	0.25	-0.04
5	0.22	-0.07
8	0.18	-0.11
13	0.23	-0.06
16	0.20	-0.09
22	0.18	-0.11
24	0.18	-0.11
AF6	0.31	0.02
AF9	0.08	-0.21
AF10	0.07	-0.22

**SI, Table 4: As, Cd, Hg, Pb, Sb, Tl and Zn concentrations (in  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) and enrichment factors in the sedimentary archive**

Sampling depth <sup>a</sup> (cm)	As		Cd		Hg		Pb		Sb		Tl		Zn		Layer number	Dating
	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	EF	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	EF	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	EF	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	EF	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	EF	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	EF	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	EF		
12	33.2	1.8	0.53	3.3	0.053	3.7	84.8	3.2	4.78	2.1	1.26	1.8	130.7	2.0	GE20	2002
20	46.4	2.1	0.63	3.4	0.043	2.7	106.0	3.4	5.16	1.9	1.59	1.9	159.4	2.1		
36	84.7	3.1	0.95	4.0	0.225	10.9	253.7	3.8	9.14	2.7	2.09	2.0	212.8	2.3	GE19	1976
40	165.2	5.7	0.97	4.0	0.223	10.4	471.3	6.7	10.82	3.0	2.74	2.5	246.2	2.5		
44	275.8	9.8	1.04	4.3	0.376	17.9	720.0	10.5	12.60	3.6	3.45	3.2	247.9	2.6		
52	59.2	2.0	0.86	3.5	0.301	13.8	153.2	3.7	9.15	2.5	2.07	1.9	214.0	2.1	GE18	1969
60	53.1	1.8	0.80	3.1	0.155	6.8	142.6	3.3	10.05	2.7	2.09	1.8	187.2	1.8		
68	39.3	1.3	0.59	2.3	0.101	4.5	78.1	1.8	10.32	2.8	1.67	1.5	143.7	1.4	GE17	1963
76	30.7	1.4	0.52	2.7	0.071	4.2	55.1	1.7	4.84	1.7	1.33	1.6	123.8	1.6	GE16	1958
88	34.9	1.4	0.72	3.4	0.069	3.8	68.5	1.9	6.97	2.3	1.54	1.7	147.5	1.8		
96	47.0	1.5	0.67	2.5	0.075	3.2	74.7	1.6	6.69	1.7	1.76	1.5	155.4	1.4	GE15	1951?
108	38.4	1.5	0.58	2.8	0.044	2.4	65.3	1.8	5.91	1.9	1.46	1.5	124.8	1.5	GE14	1943?
116	38.4	1.3	0.53	2.2	0.058	2.7	73.5	1.8	6.35	1.8	1.60	1.5	118.8	1.2	GE13	1933?
124	31.9	1.2	0.44	2.0	0.043	2.2	66.7	1.8	4.03	1.3	1.15	1.2	98.2	1.1	GE12	1915?
132	43.5	1.3	0.56	2.0	0.036	1.5	91.8	2.0	5.32	1.3	1.46	1.2	137.5	1.2		
136	37.2	1.5	0.45	2.1	0.028	1.5	66.3	1.8	5.99	1.9	1.24	1.3	109.5	1.3	GE11	1907?
140	34.3	1.4	0.28	1.3	0.039	2.0	55.0	1.5	4.37	1.4	1.10	1.1	94.5	1.1	GE10	1900?
148	27.6	1.1	0.26	1.2	0.025	1.3	39.3	1.1	3.46	1.1	0.99	1.0	83.8	0.9		
160	30.4	1.0	0.23	0.9	0.025	1.2	38.3	0.9	3.68	1.0	1.07	1.0	85.8	0.9	GE9	1890?
172	31.5	0.9	0.31	1.1	0.035	1.4	44.7	0.9	4.68	1.1	1.19	0.9	103.3	0.9	GE8	n.d.
180	31.8	1.0	0.40	1.4	0.047	1.9	46.9	1.0	4.22	1.0	1.15	0.9	114.7	1.0		
188	35.5	1.0	0.33	1.1	0.048	1.8	57.3	1.1	5.96	1.4	1.77	1.3	139.6	1.1	GE7	n.d.
192	37.8	1.1	0.33	1.1	0.043	1.6	58.1	1.1	5.97	1.4	1.73	1.3	131.7	1.1		
200	29.0	1.1	0.35	1.5	0.021	1.0	40.3	1.0	7.16	2.1	1.02	1.0	102.3	1.1		
208	36.7	1.0	0.27	0.9	0.034	1.3	49.5	1.0	4.27	1.0	1.30	1.0	114.8	1.0		
228	32.7	1.0	0.28	1.0	0.024	1.0	44.3	1.0	3.99	1.0	1.18	1.0	110.2	1.0	GE6	n.d.
236	32.0	1.0	0.25	0.9	0.023	1.0	41.8	0.9	4.22	1.1	1.12	0.9	104.6	0.9	GE5	n.d.
252	22.5	0.9	0.24	1.1	0.019	1.0	40.6	1.1	2.75	0.9	1.08	1.1	93.5	1.1	GE4	n.d.
260	29.4	1.1	0.30	1.3	0.034	1.7	41.7	1.1	3.87	1.1	1.15	1.1	98.9	1.1	GE3	n.d.
272	33.8	1.1	0.25	0.9	0.017	0.7	45.0	1.0	3.97	1.0	1.13	1.0	102.2	1.0	GE2	n.d.
280	28.9	1.0	0.20	0.8	0.018	0.8	41.0	1.0	3.32	0.9	1.12	1.0	92.2	1.0	GE1	n.d.
304	25.2	0.9	0.24	1.0	0.018	0.9	38.9	0.9	3.30	0.9	1.01	0.9	100.1	1.0		

<sup>a</sup>measured from the top of the terrace

n.d. not determined

SI, Table 5 : As, Cd, Hg, Pb, Sb, Tl and Zn concentrations (in  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) and enrichment factors of the whole dataset of current stream sediments

Station number	As		Cd		Hg		Pb		Sb		Tl		Zn		Hydrological conditions	Sampling date	River
	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	EF	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	EF	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	EF	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	EF	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	EF	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	EF	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	EF			
1	27.5	1.0	0.34	1.4	0.009	0.4	40.1	1.0	5.58	1.6	0.72	0.7	153.5	1.6	Low flow	December 6-7, 2012	Gardon of Ales River
2	24.6	0.9	0.63	2.8	n.d.	n.d.	48.3	1.3	19.97	6.1	0.62	0.6	172.9	1.9	High flow	March 17, 2011	
3	26.0	0.8	0.37	1.4	n.d.	n.d.	45.1	1.0	51.72	13.4	0.72	0.6	142.6	1.3	Low flow	March 10, 2011	
	24.8	0.6	0.29	0.8	0.033	1.1	54.7	0.9	29.42	5.7	0.97	0.6	152.4	1.1	High flow	November 7, 2011	
	21.9	0.7	0.33	1.3	0.011	0.5	41.0	1.0	27.22	7.4	0.67	0.6	127.1	1.3	Low flow	December 6-7, 2012	
4	20.5	0.8	0.26	1.3	n.d.	n.d.	26.0	0.7	19.41	6.4	0.64	0.7	82.5	1.0	Low flow	March 10, 2011	
5	20.6	0.7	0.28	1.2	n.d.	n.d.	36.0	0.9	7.85	2.3	0.70	0.7	82.2	0.9	Low flow	March 10, 2011	
	21.8	0.9	0.20	0.9	0.048	2.5	51.1	1.4	12.38	3.9	0.71	0.7	85.3	1.0	High flow	November 7, 2011	
	42.3	1.6	0.28	1.3	0.227	11.6	76.2	2.0	19.68	6.1	0.84	0.8	105.0	1.2	Low flow	December 6-7, 2012	
6	17.4	0.6	0.59	2.5	n.d.	n.d.	67.2	1.7	4.93	1.4	1.00	1.0	194.5	2.1	High flow	March 17, 2011	
7	34.9	1.5	1.13	5.7	n.d.	n.d.	83.1	2.5	13.48	4.7	1.38	1.6	323.0	4.1	High flow	November 16, 2010	
8	29.8	1.2	0.55	2.6	0.092	5.0	58.7	1.7	8.15	2.7	1.53	1.6	192.6	2.3	High flow	November 7, 2011	
9	51.8	3.2	0.92	6.8	n.d.	n.d.	168.3	7.3	14.90	7.5	1.06	1.7	338.3	6.2	Low flow	March 10, 2011	
	24.2	1.1	1.02	5.3	0.112	6.6	54.3	1.7	10.10	3.6	1.56	1.8	265.2	3.4	Low flow	December 6-7, 2012	
10	33.5	2.2	3.11	23.7	0.058	5.0	54.3	2.4	8.92	4.6	0.81	1.4	235.4	4.4	Low flow	December 6-7, 2012	
11	13.3	0.8	0.55	4.0	0.012	1.0	34.4	1.5	4.25	2.1	0.70	1.1	167.6	3.0	Low flow	October 10, 2011	
	40.5	2.4	0.67	4.6	0.084	6.6	102.2	4.2	11.99	5.7	1.25	1.9	284.2	4.9	Low flow	December 6-7, 2012	
12	16.8	0.6	0.16	0.7	0.005	0.2	20.7	0.5	4.78	1.3	0.63	0.6	94.1	1.0	Low flow	December 6-7, 2012	
13	26.5	1.2	0.19	1.0	0.005	0.3	23.0	0.7	2.87	1.1	0.61	0.7	83.3	1.1	Low flow	October 10, 2011	
	31.9	1.2	0.21	1.0	0.005	0.2	28.7	0.8	2.88	0.9	0.60	0.6	99.9	1.1	High flow	November 7, 2011	
	29.4	1.3	0.23	1.2	0.009	0.5	31.1	1.0	2.47	0.9	0.88	1.0	87.1	1.1	Low flow	December 6-7, 2012	
14	20.6	1.3	0.15	1.1	0.005	0.4	18.6	0.8	2.31	1.2	0.47	0.8	62.3	1.2	Low flow	December 6-7, 2012	
15	57.5	1.9	0.31	1.2	0.005	0.2	39.4	0.9	2.60	0.7	0.80	0.7	130.0	1.2	Low flow	December 6-7, 2012	
16	27.0	1.0	0.28	1.2	0.013	0.6	59.2	1.5	0.97	0.3	0.87	0.9	121.6	1.3	High flow	November 7, 2011	
	19.3	0.6	0.19	0.7	0.007	0.3	24.0	0.6	11.42	3.0	0.67	0.6	98.7	1.0	Low flow	December 6-7, 2012	
17	47.7	2.1	0.11	0.6	0.005	0.3	35.0	1.1	1.34	0.5	1.17	1.3	58.4	0.7	Low flow	October 10, 2011	
18	30.3	1.1	0.23	1.0	0.008	0.4	39.1	1.0	1.77	0.5	1.33	1.3	96.7	1.0	Low flow	October 10, 2011	
19	29.7	1.1	0.11	0.5	0.011	0.6	55.3	1.5	1.70	0.5	1.74	1.7	71.0	0.8	Low flow	October 10, 2011	
20	46.4	2.0	0.68	3.4	0.033	1.8	99.3	2.9	3.04	1.0	2.11	2.3	213.7	2.6	Low flow	December 6-7, 2012	
21	25.3	1.5	0.27	1.9	0.021	1.7	51.4	2.2	2.46	1.2	0.83	1.3	106.0	1.9	Low flow	December 6-7, 2012	
22	35.2	1.7	0.39	2.3	0.044	2.9	68.9	2.4	2.09	0.8	1.05	1.4	109.1	1.6	Low flow	October 10, 2011	
	68.2	3.1	0.45	2.4	0.055	3.3	266.6	8.4	4.98	1.8	1.01	1.2	155.6	2.0	High flow	November 7, 2011	
	45.8	2.0	0.34	1.8	0.036	2.1	65.4	2.0	2.69	1.0	1.04	1.2	115.1	1.5	Low flow	December 6-7, 2012	
23	58.0	3.3	0.20	1.3	0.087	6.5	90.4	3.6	2.32	1.1	0.89	1.3	118.6	1.9	Low flow	October 10, 2011	
	45.5	2.3	0.39	2.3	0.023	1.5	91.7	3.2	3.73	1.5	1.14	1.5	132.6	1.9	Low flow	December 6-7, 2012	

SI, Table 5 (suite)

Station number	As		Cd		Hg		Pb		Sb		Tl		Zn		Hydrological conditions	Sampling date	River
	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	EF	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	EF	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	EF	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	EF	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	EF	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	EF	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	EF			
24	52.9	2.3	0.27	1.4	0.024	1.4	120.4	3.7	3.76	1.3	1.23	1.4	159.7	2.0	Low flow	October 10, 2011	Gardon River downstream from the confluence of the Gardon of Anduze and Ales Rivers
	31.5	1.2	0.36	1.7	0.024	1.2	87.4	2.4	1.94	0.6	1.10	1.1	147.9	1.7	High flow	November 7, 2011	
	44.6	2.2	0.70	4.0	0.053	3.5	106.2	3.6	3.69	1.4	1.62	2.1	178.3	2.5	Low flow	December 6-7, 2012	
25	43.9	2.1	0.45	2.5	0.033	2.1	114.4	3.8	5.10	2.0	1.40	1.7	151.3	2.1	High flow	November 7, 2011	
AF1	1461.0	48.4	0.30	1.2	0.120	5.3	160.6	3.7	6942.1 5	1848. 7	1.56	1.4	157.8	1.5	Low flow	December 6-7, 2012	
AF2	155.3	3.8	0.61	1.7	n.d.	n.d.	312.1	5.3	132.50	25.8	1.01	0.6	198.4	1.4	High flow	March 17, 2011	Gardon of Ales River Tributaries
	47.7	1.3	0.46	1.5	0.009	0.3	124.0	2.4	133.99	30.5	0.93	0.7	167.5	1.4	Low flow	December 6-7, 2012	
AF3	6.5	0.4	0.16	1.0	n.d.	n.d.	12.7	0.5	1.02	0.5	0.38	0.6	65.0	1.1	High flow	November 16, 2010	Gardon of Ales River Tributaries
	25.2	1.0	0.16	0.8	0.014	0.8	29.7	0.8	4.22	1.4	0.60	0.6	99.6	1.2	Low flow	December 6-7, 2012	
AF4	278.2	29.3	5.06	62.5	n.d.	n.d.	315.8	23.2	31.49	26.6	8.25	22.8	1197.0	36.7	High flow	November 16, 2010	Gardon of Ales River Tributaries
	240.6	26.0	6.58	83.5	0.143	20.6	238.0	17.9	33.79	29.4	7.05	20.0	855.0	26.9	Low flow	December 6-7, 2012	
AF5	34.4	2.7	0.31	2.8	0.039	4.0	69.8	3.8	5.33	3.3	0.90	1.8	85.5	1.9	Low flow	December 6-7, 2012	
AF6	50.1	6.6	1.21	18.9	n.d.	n.d.	70.8	6.5	9.01	9.6	3.89	13.5	314.0	12.1	High flow	November 16, 2010	Gardon of Ales River Tributaries
	45.9	4.2	1.48	16.0	0.191	23.5	69.4	4.5	6.27	4.7	7.33	17.8	354.5	9.5	High flow	November 7, 2011	
	55.3	8.7	1.15	21.3	0.074	15.7	63.4	7.0	7.97	10.1	4.91	20.4	288.0	13.3	Low flow	December 6-7, 2012	
AF7	5.4	0.2	0.08	0.3	0.013	0.6	49.4	1.2	0.10	0.0	1.90	1.8	69.0	0.7	Low flow	October 10, 2011	Gardon of Ales River Tributaries
	15.9	0.7	0.14	0.7	0.009	0.5	40.3	1.2	0.86	0.3	1.68	1.9	42.7	0.5	Low flow	December 6-7, 2012	
AF8	216.7	38.5	5.56	116.1	0.733	173.9	1295.4	160.5	39.91	57.1	5.99	27.9	1148.1	59.5	Low flow	December 6-7, 2012	
AF9	691.8	47.5	2.57	20.8	0.372	34.1	3957.7	189.5	4.59	2.5	4.41	7.9	763.9	15.3	Low flow	October 10, 2011	Gardon of Anduze River Tributaries
	877.9	70.3	3.47	32.6	0.365	39.0	4475.5	249.8	30.59	19.7	4.61	9.7	926.5	21.6	High flow	November 7, 2011	
	833.0	70.6	3.20	31.8	0.313	35.4	2927.2	172.9	24.14	16.5	4.63	10.3	679.8	16.8	Low flow	December 6-7, 2012	
AF10	125.4	20.2	2.83	53.7	0.163	35.1	1021.9	115.0	14.66	19.1	5.25	22.2	576.6	27.1	High flow	November 7, 2011	Gardon of Anduze River Tributaries
	70.7	7.9	2.68	35.2	0.159	23.8	712.6	55.7	10.65	9.6	4.29	12.6	493.9	16.1	Low flow	December 6-7, 2012	

n.d. not determined

## **PARTIE B : Variation des concentrations dissoutes et particulaires des métaux (Cd, Pb, Tl, Zn) et métalloïdes (As, Sb) au cours d'une crue méditerranéenne sur l'ancien bassin versant minier des Gardons, France (Article 2)**

Eléonore Resongles, Corinne Casiot, Rémi Freydier, Marion Le Gall et Françoise Elbaz-Poulichet

Article en préparation pour *Journal of Geochemical Exploration*

### RÉSUMÉ

La variation des concentrations en métaux (Cd, Pb, Tl, Zn) et métalloïdes (As, Sb) en phase dissoute et particulaire a été étudiée au cours d'une crue méditerranéenne sur un ancien bassin versant minier, la rivière Gardon (Gard, France), à l'aide d'un échantillonnage à haute résolution temporelle.

L'antimoine dissous provenant de l'amont du bassin des Gardons subit une dilution pendant la crue. Inversement, les concentrations d'As dissous et d'As, Cd, Pb, Tl et Zn particulaires présentent des valeurs plus élevées lors de la montée de crue qu'en basses eaux ou en décrue, avec deux pics de contamination successifs. Les concentrations d'As, Pb, Cd et Tl particulaires de ce double pic sont réparties selon deux droites de corrélation, mettant en évidence la mobilisation successive de deux groupes de particules très enrichies en As et Cd ou en Pb et Tl, ces deux groupes de particules ayant vraisemblablement pour origine les anciennes mines de Pb-Zn.

La quantité de métaux et métalloïdes exportés en 24 h lors de la crue étudiée est de : 0,5 kg pour Cd, 19,4 kg pour Sb and 204 kg pour As en phase dissoute et 24 kg pour Cd, 38 kg pour Tl, 94 kg pour Sb, 1915 kg pour As, 2860 kg pour Pb and 5214 kg pour Zn en phase particulaire.

Dans l'ensemble, ces résultats mettent en évidence l'importance des crues dans la mobilisation des métaux et métalloïdes issus des anciens sites miniers dans les régions méditerranéennes et soulignent la nécessité d'un suivi à haute résolution temporelle de ces événements afin d'évaluer avec précision la contribution à long terme de l'activité minière aux flux de métaux et métalloïdes vers l'hydrosystème aval.

## **Variation of dissolved and particulate metal (Cd, Pb, Tl, Zn) and metalloid (As, Sb) concentrations during a Mediterranean flood in a former mining watershed, the Gardon River (France)**

Eléonore Resongles<sup>a</sup>, Corinne Casiot<sup>a</sup>, Rémi Freydier<sup>a</sup>, Marion Le Gall<sup>a</sup> and Françoise Elbaz-Poulichet<sup>a</sup>

<sup>a</sup>HydroSciences UMR 5569, CNRS, Universités Montpellier I & II, IRD, Place Eugène Bataillon, CC MSE, 34095 Montpellier Cedex 5, France

### **ABSTRACT**

The variation of dissolved and particulate metal(loid) concentrations was investigated during a Mediterranean flood in a former mining watershed, the Gardon River (SE France), using high-temporal resolution sampling.

Dissolved antimony originating from the upper Gardon River watershed underwent dilution during flood. Conversely, dissolved As and particulate As, Pb, Zn, Cd and Tl concentrations exhibited increased values during rising flood compared to low and receding flow conditions, with a double-peak shape. As, Pb, Cd and Tl concentration data in suspended particulate matter from this double-peak were distributed along two different correlation lines, showing the successive mobilization of two groups of particles highly enriched with As and Cd or Pb and Tl, both inherited from ancient Pb/Zn mines.

Metal(loid) loads during the monitored 24 h-flood event were: 0.5 kg for Cd, 19.4 kg for Sb and 204 kg for As in the dissolved phase and 24 kg for Cd, 38 kg for Tl, 94 kg for Sb, 1915 kg for As, 2860 kg for Pb and 5214 kg for Zn in the particulate phase.

Altogether, these results highlighted the importance of floods in the mobilization of metals and metalloids from ancient mining sites in Mediterranean regions, showing the need for high-temporal resolution monitoring of flood event to accurately assess the long-term contribution of mining activity to metal(loid) loads of downstream watershed.

## 1. Introduction

River systems that drain former mining regions are generally contaminated with metals and metalloids even long after the mining activity has ceased (Macklin et al. 1997; Young 1997; MacKenzie and Pulford 2002; Coulthard and Macklin 2003). This behavior is due to the persistence of contamination sources which include untreated mining waters, mining wastes, tailings and smelting slags that remained on sites as well as contaminated sediments stored downstream in riverbeds, floodplains or reservoir lakes (Moore and Luoma 1990; Hudson-Edwards 2003). These mining-related pollutions affect the immediate vicinity of mines but also hydrosystem further downstream (Moore and Luoma 1990; Axtmann and Luoma 1991; Miller et al. 2004, 2007).

In Europe, metal(loid) inputs from former mining sites often represent an obstacle to achieving the good chemical and ecological status of surface waters aimed by the Water Framework Directive (2000/60/EC) (Younger and Wolkersdorfer 2004; Mayes et al. 2009; Mighanetara et al. 2009; Foulds et al. 2014). Assessment of water quality downstream from these former mining sites is generally based on discrete measurements of metal(loid) concentrations during baseflow, on a monthly or weekly basis at best. However, little studies have focused on metal(loid) dynamic during flood events in former mining regions despite that floods are particularly effective agents of metal(loid) transport in rivers (Bradley 1984; Miller et al. 1999; Dennis et al. 2003; Coynel et al. 2007; Žák et al. 2009; Gozzard et al. 2011; Foulds et al. 2014). This is especially relevant in Mediterranean rivers affected by short and intense floods during which the great part of suspended particulate matter (SPM) and contaminant flux occur (Meybeck 2001; Pont et al. 2002; Cánovas et al. 2008, 2012; David et al. 2012).

Significant variations of metal(loid) concentrations have been recorded in mining-impacted rivers within a single flood event in both dissolved and particulate phases. Metal-contaminated particles enter the river through erosion of mine waste tips and contaminated soils caused by heavy rainfalls (Gao and Bradshaw 1995; Dennis et al. 2003; Hudson-Edwards 2003; Macklin et al. 2006; Gozzard et al. 2011; Byrne et al. 2012) and reworking of historically contaminated sediments (Macklin and Klimek 1992; Macklin et al. 1997, 2006; Coulthard and Macklin 2003; Dennis et al. 2003; Hudson-Edwards 2003; Coynel et al. 2007; Žák et al. 2009; Gozzard et al. 2011; Cánovas et al. 2012; Foulds et al. 2014). Therefore, increasing particulate metal(loid) concentrations in SPM have been reported in relation to

increasing discharge in mining-impacted river (Lehmann et al. 1999; Coynel et al. 2007) while the usual trend for particulate metal(loid) concentrations during floods is a decrease due to dilution by less contaminated sediment, change in grain size and exhaustion of available contaminated particles (Bradley and Lewin 1982; Bradley 1984; Dawson and Macklin 1998; Schäfer and Blanc 2002).

Furthermore, an increase of dissolved metal(loid) concentrations downstream from old mines has been reported during rising floods and was assigned to flushing of metal-rich soluble secondary sulfates accumulated at mining sites during summer (Grimshaw et al. 1976; Hudson-Edwards et al. 1999; Keith et al. 2001; Cánovas et al. 2008; Byrne et al. 2013), contribution of contaminated subsurface water or groundwater (Cánovas et al. 2008; Byrne et al. 2013) and metal(loid) release from mineral phases (Byrne et al. 2013).

Overall, these studies have highlighted the need to monitor floods with high temporal resolution sampling in order to better understand metal(loid) behavior and fate downstream from mining site under flood conditions. However, flood monitoring studies are scarce and often focused on small watershed at the outlet of a single mining site, only little research was carried out on medium watersheds affected by several contamination sources (Coynel et al. 2007; Cánovas et al. 2008, 2012).

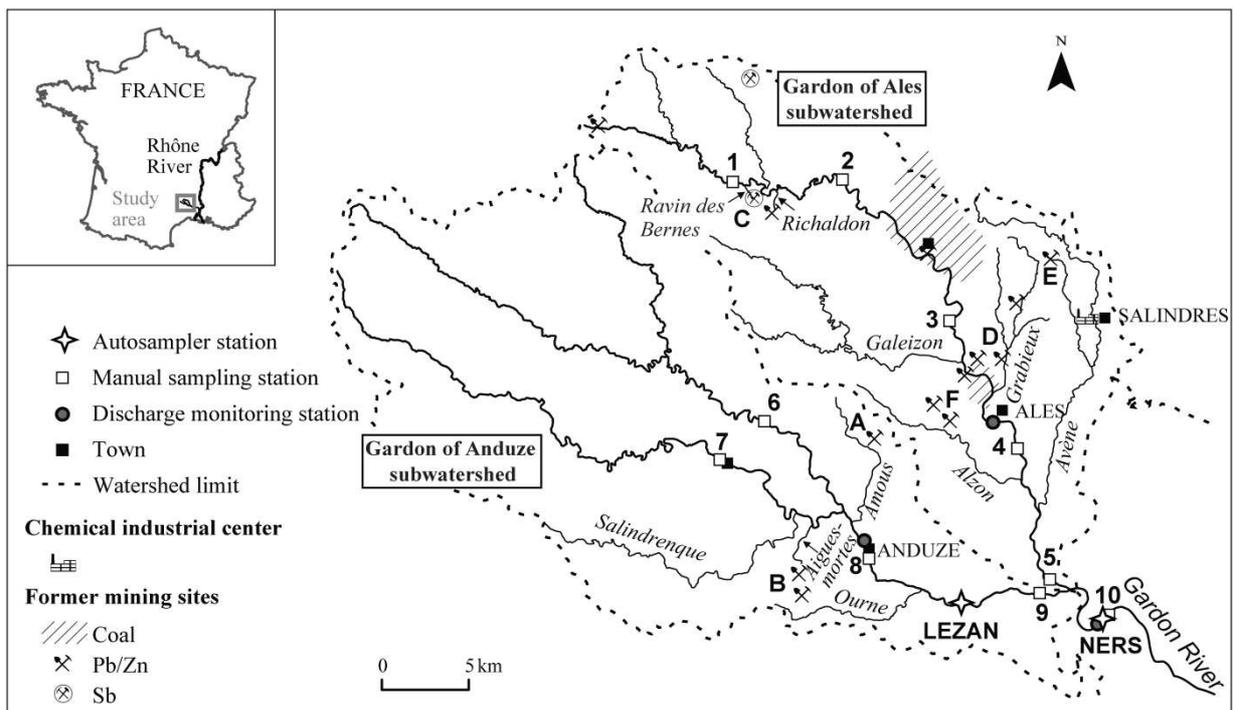
The aim of this study was to investigate temporal variability of dissolved and particulate metal(loid) concentrations during a Mediterranean flood in a former mining watershed of medium size, the Gardon River watershed (France). For this purpose, spatial surveys of metal(loid) concentrations were carried out during low and high flow. Moreover, high temporal resolution sampling was performed during two consecutive floods at two stations of the Gardon River watershed and SPM, dissolved and particulate metal(loid) concentrations were determined.

## 2. Study area

### 2.1. Geological characteristics and mining legacy of the Upper Gardon River

The Gardon River is the most southern tributary of the Rhône River (SE France, Figure 1). The Upper Gardon River is divided into two main sub-basins; the Gardon of Anduze watershed (~627 km<sup>2</sup>) and the Gardon of Ales watershed (~448 km<sup>2</sup>); from its headwaters in the Cevennes Mountains to the junction of the two subwatersheds at Ners, the Gardon River has a drainage area of 1100 km<sup>2</sup> (Figure 1).

The Upper Gardon River drains granitic and metamorphic bedrocks belonging to the Paleozoic geological formations of the French Massif Central. The middle and lower parts are underlain by Jurassic (west) to Cretaceous (east) carbonated formations (BRGM, Infoterre website; Resongles et al. 2014).



**Figure 1: Map of the studied area, showing the sampling station locations (details are given in Table 1 for mining districts indicated by a letter A-F)**

Land occupation on the Upper Gardon River consists mainly in forest, being 76% for the Gardon of Ales subwatershed and 89 % for the Gardon of Anduze subwatershed (Corine Land Cover, 2006). There is also one mid-size town, Ales (~40,000 inhabitants) and a chemical industrial center at Salindres (Figure 1). The Upper Gardon River drains many former mining sites exploited mainly for Pb, Zn, Sb, pyrite and coal. Modern exploitation

occurred from the mid-19<sup>th</sup> century to the end of the 1960s and let large amounts of mining wastes on sites (Table 1). This ancient exploitation has durably enriched the Gardon River sediments with As, Cd, Hg, Pb, Sb, Tl and Zn (Resongles et al. 2014). This enrichment reaches a factor 24 for main stream sediments compared to the local geochemical background and a factor 1849 for mine-impacted tributaries (Aiguesmortes, Amous, Avène, Ourne, Grabieux, Ravin des Bernes, Richaldon) (Resongles et al. 2014).

**Table 1: Largest mining districts, their metal production, remaining wastes and the rivers that drains sites (Alkaaby, 1986; BRGM, SIG Mines website)**

<b>Mining district</b>	<b>Metal production</b>	<b>Mining wastes</b>	<b>Impacted river</b>	<b>Location code (Figure 1)</b>
Carnoulès	Pb 30 000-65 000 t ; Zn 3500 t; Ag 20 t	1.3 Mt	Amous	A
Pallières	Zn 80 000 t; Pb 20 000 t; Ag 22 t	0.27 Mt	Ourne and Aiguesmortes	B
La Felgerette	Sb 2750 t	38 000 t	Ravin des Bernes	C
Le Soulier	Pyrite 4 Mt, Pb, Zn	1 Mt	Gardon of Ales, Grabieux	D
Rousson	Zn 4300 t, pyrite	n.d.	Avène	E
Saint Jean du Pin	Zn 1000 t; pyrite 2000 t	n.d.	Alzon	F

## 2.2. Hydrological characteristics of the Upper Gardon River

The Gardon River is characterized by a Mediterranean hydrological regime (Figure 2a). Its mean annual discharge is low; it did not exceeded 26.6 m<sup>3</sup>/s at the Ners, 15.4 m<sup>3</sup>/s at Anduze and 6.9 m<sup>3</sup>/s at Ales throughout the studied period, from January 2011 to December 2013 (Banque Hydro website). Summer flows are very low with mean monthly discharge generally below 3 m<sup>3</sup>/s at Ners during July and August. The Gardon River watershed is affected by flash flood events in spring and autumn, with instantaneous discharges which can reach more than 100 fold the mean annual discharge (Delrieu et al. 2005; Dezileau et al. 2014). These floods are caused by heavy rainfall: precipitations greater than 200 mm can be recorded in a single day while the average annual precipitation ranges between 500 and 1100 mm (Dezileau et al., 2014).

During the studied period, three main flood events occurred in March 2011, November 2011 and March 2013 (Figure 2a). The instantaneous peak discharge and average daily discharge at Ners reached respectively 716 m<sup>3</sup>/s and 403 m<sup>3</sup>/s in March 2011, 1110 m<sup>3</sup>/s and 670 m<sup>3</sup>/s in November 2011, 820 m<sup>3</sup>/s and 431 m<sup>3</sup>/s in March 2013 (Banque Hydro website).

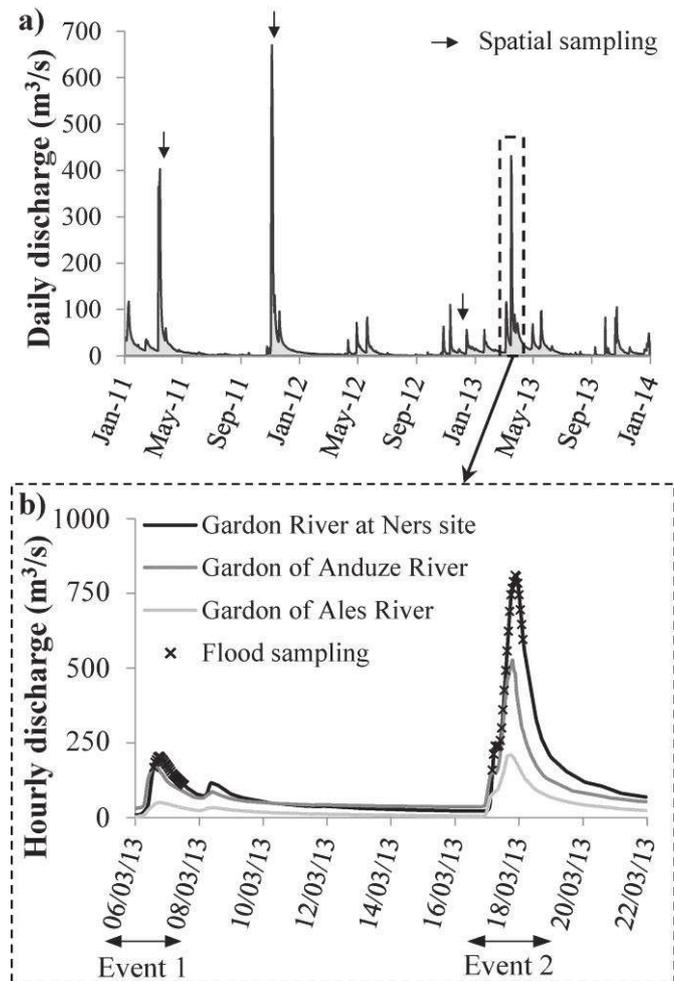


Figure 2: a) Daily discharge (in  $m^3/s$ ) measured at Ners from 2011 to 2013; arrows represent spatial sampling campaign dates b) Hourly discharge in  $m^3/s$  measured at Ners and at Anduze and Ales towns during the two monitored floods of March 2013, crosses represent sample collection

### 3. Materials and methods

#### 3.1. Sampling

##### *3.1.a. Spatial sampling*

Three spatial sampling campaigns were carried out throughout the Upper Gardon River watershed in 2011 and 2012; sample locations are indicated on Figure 1. One campaign in December 2012 was representative of low flow conditions (no significant rainfall in the previous 3 weeks). Campaigns in March 2011 and November 2011 were carried out during high flow periods, respectively one and four days after the flood peak of two major floods (Figure 2).

For the three campaigns, water samples for the analysis of dissolved metal(loid) concentrations were filtered in the field as described in section 3.2.a. In November 2011, SPM and particulate metal(loid) concentrations were also determined. For this, 2 L of raw water were sampled in acid-cleaned HDPE bottles and filtered immediately back to the laboratory as described in section 3.2.b.

##### *3.1.b. Flood monitoring*

Two consecutive flood events (Event 1 on 6-7 March 2013 and Event 2 on 17-18 March 2013, Figure 2b) were monitored with high resolution sampling during 24 h each at two sampling sites (1) at the station “Lezan” situated ~7 km upstream from the outlet of the Gardon of Anduze subwatershed and (2) at the station “Ners” (station 10) downstream from the confluence between the Gardon of Anduze and the Gardon of Ales Rivers (Figure 1). Hourly discharge reached 171 m<sup>3</sup>/s at Anduze station (~6 km upstream from the Lezan site) and 206 m<sup>3</sup>/s at Ners station during Event 1 and respectively 527 m<sup>3</sup>/s and 811 m<sup>3</sup>/s during Event 2. This second flood event was characterized by a temporary steady flow pattern during the rising limb of the hydrograph (Figure 2b).

Samples were collected using automatic samplers (Sigma SD900 at the Lezan site and Isco 6712 at the Ners site) equipped with a ~10 m PTFE sampling tube which was flushed with river water prior to the collection of each sample. One liter of water was sampled every hour and stored in acid-cleaned polypropylene bottles; samples were retrieved at the end of the program (within 6 h). They were filtered back to the laboratory within less than 72 hours

after collection. For technical reasons, the record of the Event 1 started at the flood peak at Lezan and 4h before the flood peak at Ners.

### 3.2. Sample treatment

#### *3.2.a. Dissolved metal(loid) concentrations*

Filtrations were performed using a syringe and a disposable 0.22  $\mu\text{m}$  cellulose acetate syringe filter rinsed with river water before sample filtration. Filtrates were collected in acid-cleaned HDPE bottles, acidified to 1‰ with  $\text{HNO}_3$  (14.5 M, suprapur) and stored at 4 °C until analysis. The filtrate will be referred to dissolved fraction, although colloidal particles may pass through 0.22  $\mu\text{m}$  filters.

#### *3.2.b. SPM concentrations*

Determination of SPM concentrations was performed by filtration of a precise volume (from 150 mL to 900 mL) of homogenized water through acid-cleaned, dried and pre-weighed 0.22  $\mu\text{m}$  PTFE filters (Millipore) fitted on polycarbonate filter holders (Sartorius). Then, filters were dried in a desiccator until constant weight. Three successive weighed were performed after the drying step to estimate weight reproducibility. The range of masses of SPM collected was 4.7 mg to 194 mg (43 mg average). Weighing error (relative standard deviation) was better than 5% even for low masses. Filters were stored in a freezer for subsequent mineralization.

#### *3.2.c. Particulate metal(loid) concentrations*

Filters with SPM were digested in closed Teflon reactors on hot-plates at 100°C for 24 h with 4 mL  $\text{HNO}_3$  (14.5 M, suprapur) and 3 mL HF (22.6 M, suprapur). After cooling, filters were rinsed with double deionized water (Milli-Q) and removed. The remaining solutions were evaporated to dryness at 65 °C. Finally, samples were brought to 30 mL using 3 mL  $\text{HNO}_3$  (14.5 M, suprapur) and 27 mL of double deionized water (Milli-Q). For each set of samples, method blanks and certified reference river sediments (NCS DC70317 from LGC Standards) were digested in the same way.

### 3.3. Analysis

#### 3.3.a. Determination of dissolved and particulate metal(loid) concentrations

Dissolved and particulate metal (Cd, Pb, Tl, Zn) and metalloid (As, Sb) concentrations were measured using ICP-MS technic (X7 Series II and iCAP Q, equipped with a CCT – Collision Cell Technology chamber – Thermo Scientific). Concentrations were determined with external calibration using In and Bi as internal standards to correct potential sensitivity drifts. The quality of analysis was checked by analyzing international certified reference waters (CNRC SLRS-5, NIST SRM 1643e). Accuracy was better than 5% relative to the certified values and analytical error (relative standard deviation) was better than 5% for concentrations ten times higher than the detection limits.

For mineralized solid samples, accuracy was within 10% of the certified values for reference standards (NCS DC70317 from LGC Standards, n=5). Finally, mineralization blanks represented less than 5 % of particulate metal(loid); except for Sb and Zn in a set of samples for which these elements were excluded from the results.

#### 3.3.b. Assessment of the potential alteration of samples during storage in automatic sampler

To evaluate potential sample alteration during storage in the automatic sampler (e.g. eventual sorption of metal(loid) onto SPM or bottle walls), we compared dissolved concentrations in two samples from stations Lezan and Ners after immediate filtration in the field and after 72 h storage at 6-10 °C followed by filtration in the laboratory (Table 2).

**Table 2 : Comparison of dissolved concentrations in the filtrates when filtration was performed at t=0 h and t=72 h**

	<b>Filtration delay</b>	<b>SPM</b> mg/L	<b>As</b> µg/L	<b>Cd</b> µg/L	<b>Pb</b> µg/L	<b>Sb</b> µg/L	<b>Tl</b> µg/L	<b>Zn</b> µg/L
Ners station	t=0 h	<5	5.45	0.009	0.23	0.99	0.086	1.31
	t=72 h	<5	5.05	0.008	0.17	1.00	0.094	1.36
Lezan station	t=0 h	71	5.70	0.010	0.82	0.57	0.071	3.18
	t=72 h	67	5.56	0.010	0.13	0.60	0.116	0.28
<b>Recovery</b>			%	%	%	%	%	%
Ners station		/	93	89	73	101	110	103
Lezan station		94	98	100	16	104	162	9

Recovery averaged 100% for As, Cd and Sb in the dissolved fraction after 72 h storage. Conversely, recovery was lower than 100% for Pb and Zn and higher than 100% for Tl, showing respectively adsorption (Pb, Zn) or desorption (Tl) of these elements on SPM during 72h storage, in an extent which appeared to depend on SPM concentration (Table 2). Therefore, temporal variations of dissolved concentrations during the flood will be presented only for As, Cd and Sb.

Particulate concentrations will be presented for all studied metals and metalloids (As, Cd, Pb, Sb, Tl and Zn). Indeed, the amount of Pb and Zn adsorbed onto SPM was calculated using the difference between the dissolved concentration determined after immediate filtration and the one determined after a 72 h storage and it accounted only for 1.3% and 5% on average of particulate Pb and Zn respectively. Using the same method, it was estimated that particulate Tl concentration might be underestimated by no more than 10%.

### *3.3.c. Metal(loid) load assessment*

Dissolved loads of As and Sb during the second monitored 24 h-flood at Ners were calculated using hourly discharge ( $Q_h$ ) (Banque Hydro website) and hourly dissolved concentrations ( $C_d$ ) (Equation 1). Particulate loads of metal(loid)s were estimated using hourly discharge, hourly SPM concentration ( $C_{SPM}$ ) and hourly particulate metal(loid) concentrations ( $C_p$ ) (Equation 2).

Dissolved load: 
$$L_D = \sum(Q_h \times C_d) \quad \text{Eq. 1}$$

Particulate load: 
$$L_P = \sum(Q_h \times C_{SPM} \times C_p) \quad \text{Eq. 2}$$

## 4. Results

### 4.1. Spatial distribution of dissolved and particulate metal(loid) concentrations at high and low flow

#### *4.1.a. Dissolved metal and metalloid concentrations*

Dissolved concentrations of the studied elements along the Gardon River watershed exceeded world river averages up to 3 (Pb), 13 (As), 19 (Zn), 52 (Tl) and 161 fold (Sb), with the exception of Cd (Figure 3). The highest concentrations were obtained at low flow for Cd, Sb, Tl and Zn (stations 4 and 5 for Cd, Tl and Zn; stations 2 to 5 for Sb, Figure 3) and at high flow for Pb (stations 2 to 4 and 8 to 10) while As concentration did not vary significantly between high flow and low flow during these spatial surveys, showing different dynamics of the studied elements relatively to hydrological conditions. The concentrations of Cd, Sb, Tl and Zn were higher along the Gardon of Ales subwatershed (Figure 3b, d, e, f, zone 1) than along the Gardon of Anduze subwatershed (Figure 3b, d, e, f, zone 2), while the reverse was observed for As (Figure 3a); no clear trend was evidenced for Pb in the dissolved phase (Figure 3c). For Sb, a general decrease of dissolved concentrations was observed from upstream to downstream stations along the Gardon of Ales subwatershed (Figure 3d, zone 1). This dilution pattern suggests that the predominant Sb sources were localized at the uppermost course of the subwatershed, where ancient Sb mines are present. Conversely, Cd, Tl and Zn concentrations increased from upstream (1, 2, 3) to downstream (4, 5) stations along the Gardon of Ales subwatershed, showing significant inputs downstream station 3, where several Pb/Zn mines and the urban area of Ales are localized (Figure 1).

Finally, dissolved concentrations downstream from the junction between the two subwatersheds (station 10) clearly reflected the predominant flow contribution of the Gardon of Anduze River upon the Gardon of Ales River (average discharge ratio 2:1, Banque Hydro data), with As concentration at station 10 similar to station 9 while significant dilution was evidenced for Cd, Sb, Tl and Zn from station 5 to station 10.

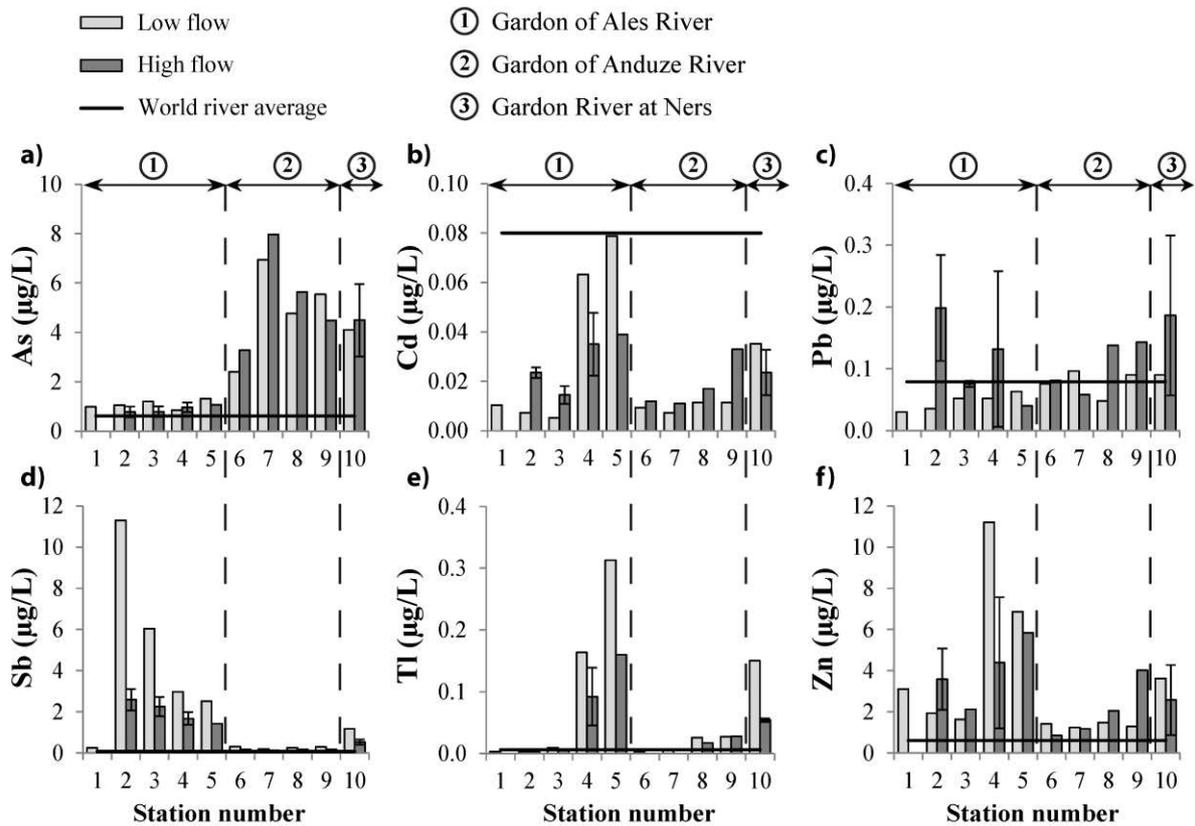


Figure 3: Spatial evolution of dissolved As, Cd, Pb, Sb, Tl and Zn concentrations from upstream to downstream sites along the Gardon Ales River (zone 1), the Gardon Anduze River (zone 2) and downstream from the confluence of these two rivers, at the Ners site (zone 3) under low flow and high flow conditions. World river average values of dissolved concentrations from Gaillardet et al. (2003)

#### 4.1.b. Particulate metal and metalloid concentrations

Particulate As, Cd, Pb, Sb, Tl and Zn concentrations in SPM recovered at high flow exceeded world river averages up to 2 (As, Pb, Zn), 4 (Tl) and 25 fold (Sb) with the exception of Cd (Figure 4).

The particulate phase represented on average 36% (Sb), 43% (As), 57% (Cd), 82% (Tl, Zn) and 95% (Pb) of total (dissolved + particulate) concentrations, showing significant contribution of particulate over dissolved load to metal transport during high (receding) flow.

Spatial distribution showed extremely higher concentrations of Sb in SPM along the Gardon of Ales subwatershed compared to the Gardon of Anduze subwatershed (Figure 4d), as already observed for dissolved Sb, and subsequent dilution in particles at the junction between the two subwatersheds (station 10). For other metal(loid), particulate concentrations did not showed clear trend from upstream to downstream stations with nearly constant values; it may reflect the importance of dilution by uncontaminated sediment and/or exhaustion of

mobilizable contaminated particles during the late flood event (Bradley and Lewin 1982; Dawson and Macklin 1998).

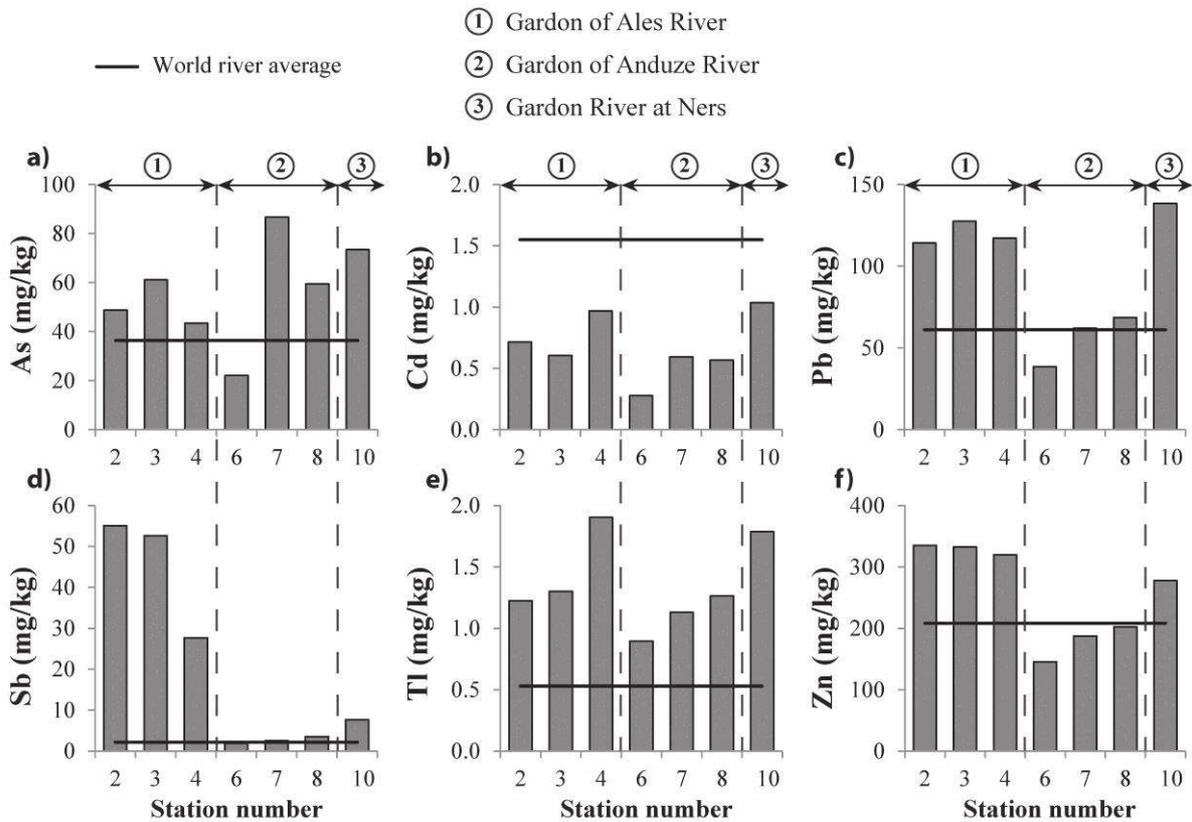


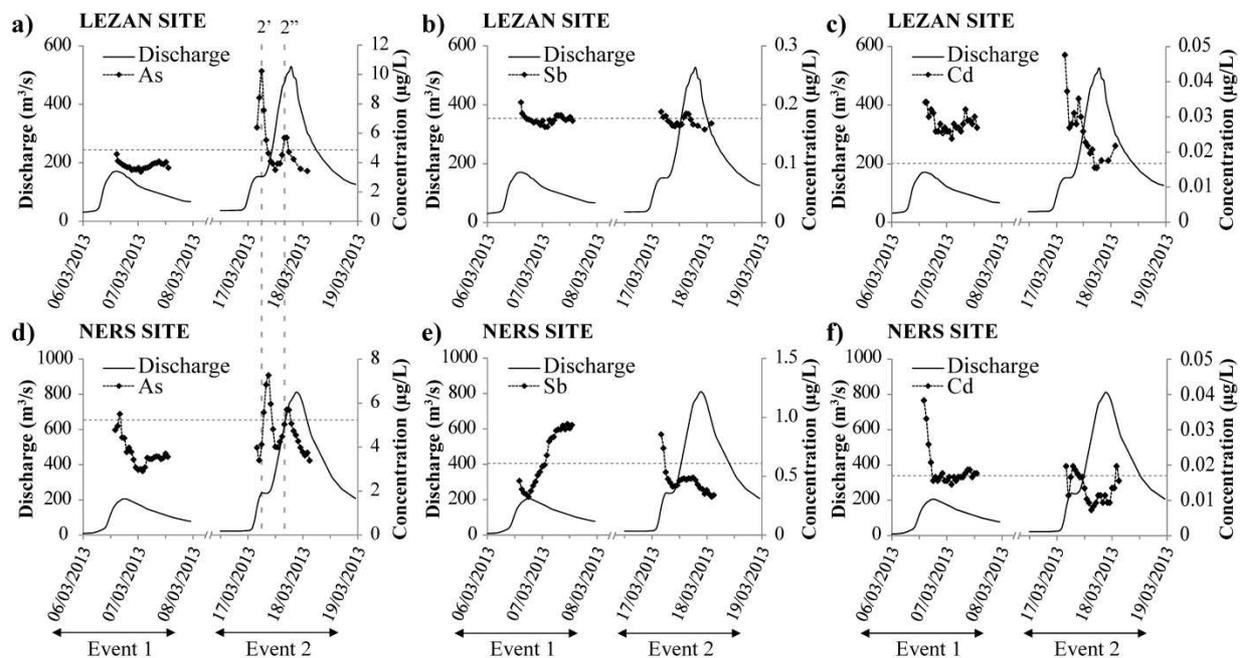
Figure 4: Spatial evolution of particulate As, Cd, Pb, Sb, Tl and Zn concentrations from upstream to downstream sites along the Gardon Ales River (zone 1), the Gardon Anduze River (zone 2) and downstream from the confluence of these two rivers, at the Ners site (zone 3) in SPM recovered during high flow in November 2011. World river average values in SPM from Viers et al. (2009)

## 4.2. Flood monitoring

### 4.2.a. Dissolved As, Cd and Sb concentrations

The pattern of dissolved As concentrations during the two consecutive flood events (Figure 5a, d) differed from that of Sb (Figure 5b, e) and Cd (Figure 5 c, f). Arsenic concentration increased with the discharge during Event 2, with a few hours shift between the two consecutive upstream (Lezan) and downstream (Ners) stations (Figures 5a, d). Concentration reached 10.2  $\mu\text{g/L}$  at Lezan (17/03/2013 at 06:00) and 7.3  $\mu\text{g/L}$  at Ners (17/03/2013 at 09:00), which exceeded the values obtained at the same or closest stations (8 and 10) during the spatial surveys. This first peak coincided with a stationary flow phase occurring during the rising limb of the hydrograph (Event 2', Figure 5a, d) in response to a temporary rainfall decrease (data not shown). A second peak occurred (Event 2'', Figure 5a,

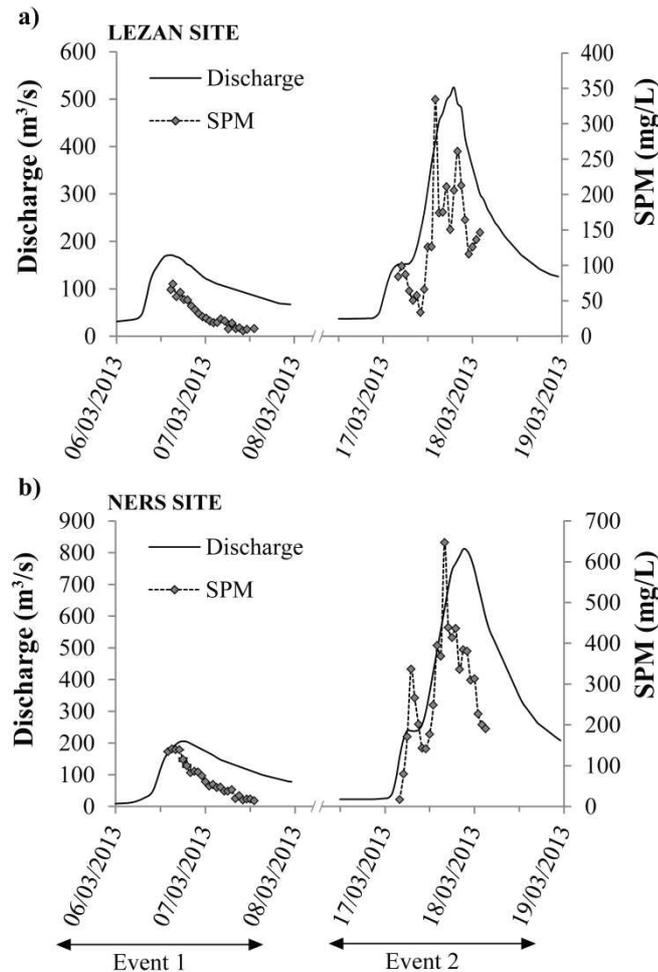
d), with As concentration reaching 5.7  $\mu\text{g/L}$ , both at Lezan (17/03/2013 at 16:00) and Ners (17/03/2013 at 17:00). A concentration peak was also visible during Event 1 at Ners (Figure 5d) but it was missed at Lezan (Figure 5a), due to the time shift. Conversely, Sb concentration decreased with increasing discharge during Event 2 at Ners (Figure 5e) and increased at receding flow during Event 1, ranging between the high and low flow values recorded at this station (10) during the spatial surveys. At Lezan, dissolved Sb concentration remained low and relatively stable during the flood (Figure 5b), with a value of  $0.17 \pm 0.01 \mu\text{g/L}$  similar to that recorded during the spatial surveys. For Cd, dissolved concentrations also decreased with increasing discharge during Event 2 at Lezan and during Event 1 at Ners, but the first values recorded were higher than the spatial survey values, indicating that a concentration peak was probably missed at the early stage of the floods (Figure 5c, f).



**Figure 5:** Temporal variations of dissolved As, Cd and Sb concentrations (in  $\mu\text{g/L}$ ) and hourly discharge (in  $\text{m}^3/\text{s}$ ) at Lezan (discharge measured at Anduze  $\sim 6$  km upstream from Lezan site) and Ners during the monitored floods of March 2013. Horizontal dashed lines represent the concentration measured at station 8 (a, b and c) and station 10 (d, e, f) during the receding flow of November 2011

4.2.b. SPM and particulate metal and metalloid concentrations

SPM concentration increased with the discharge during Events 1 and 2; it reached higher values during Event 2 (334 mg/L at Lezan and 647 mg/L at Ners) than during Event 1 (73 mg/L at Lezan and 141 mg/L at Ners), in relation with a higher discharge (Figure 6). During Event 2, a first SPM peak coincided with the stationary flow phase occurring during the rising limb of the hydrograph (Figure 6).



**Figure 6: Temporal variations of suspended particulate matter (SPM) concentration (in mg/L) and hourly discharge (in m<sup>3</sup>/s) at Lezan (discharge measured at Anduze ~6 km upstream from Lezan site) and at Ners**

The pattern of particulate metal(loid) concentrations during the floods was similar to that of dissolved As concentrations; two consecutive peaks were recorded during the rising limb of Event 2 for As, Cd, Pb, Sb, Tl and Zn at Lezan (Figure 7a,b) and for As, Pb and Zn at Ners (Figure 7c), with lower concentration values at downstream station Ners located at the junction between the two subwatersheds compared to upstream station Lezan, located at the

lowermost course of the Gardon of Anduze River. These concentrations during flood event 2 were higher than those recorded at high (receding) flow during the spatial survey, by a factor 1 to 3 for Sb, 2 to 6 for Zn and Tl, 2 to 11 for Pb, 3 to 14 for Cd, and 5 to 20 for As. This may suggest the contribution of a common source highly enriched with these metal(loid)s in the particulate phase during flood event 2 on the Gardon of Anduze subwatershed.

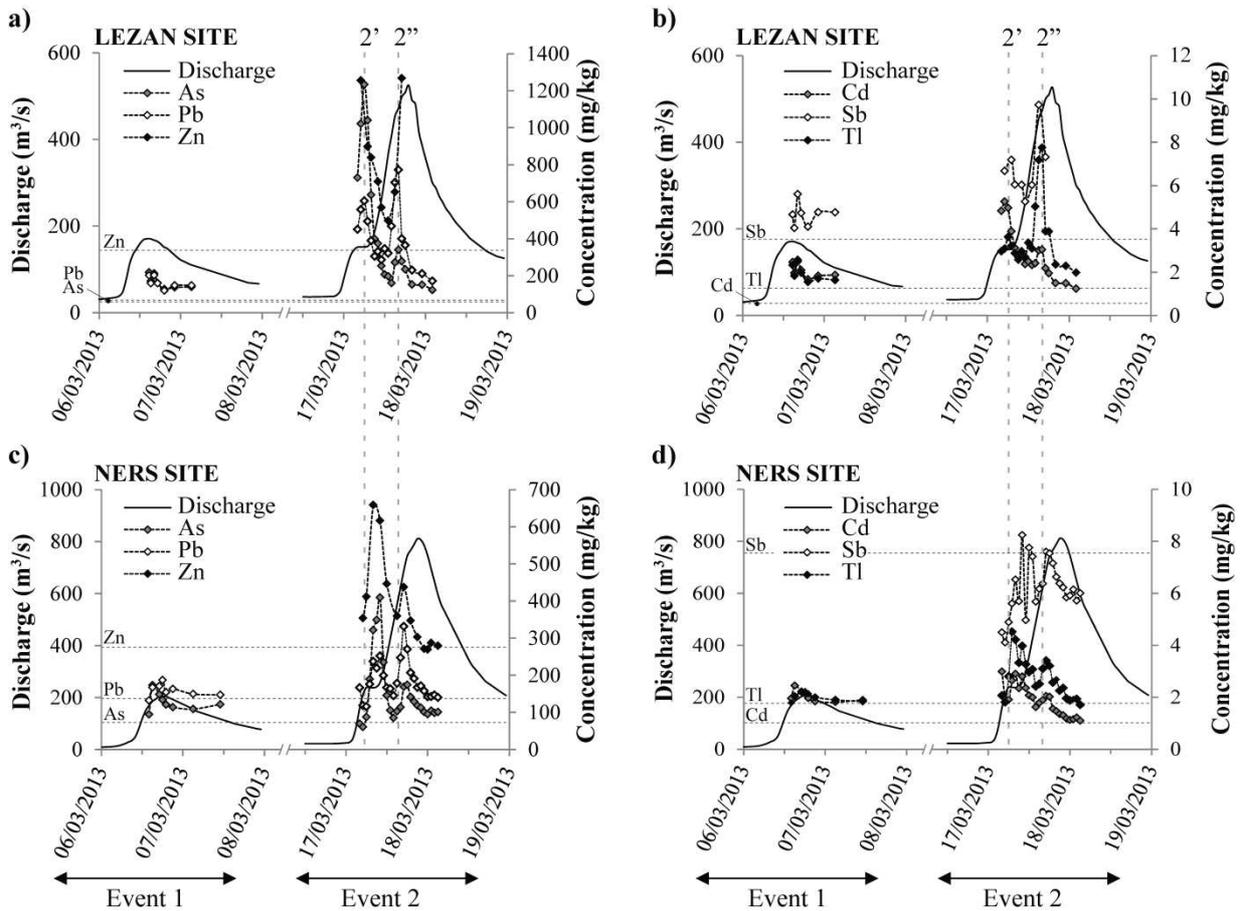
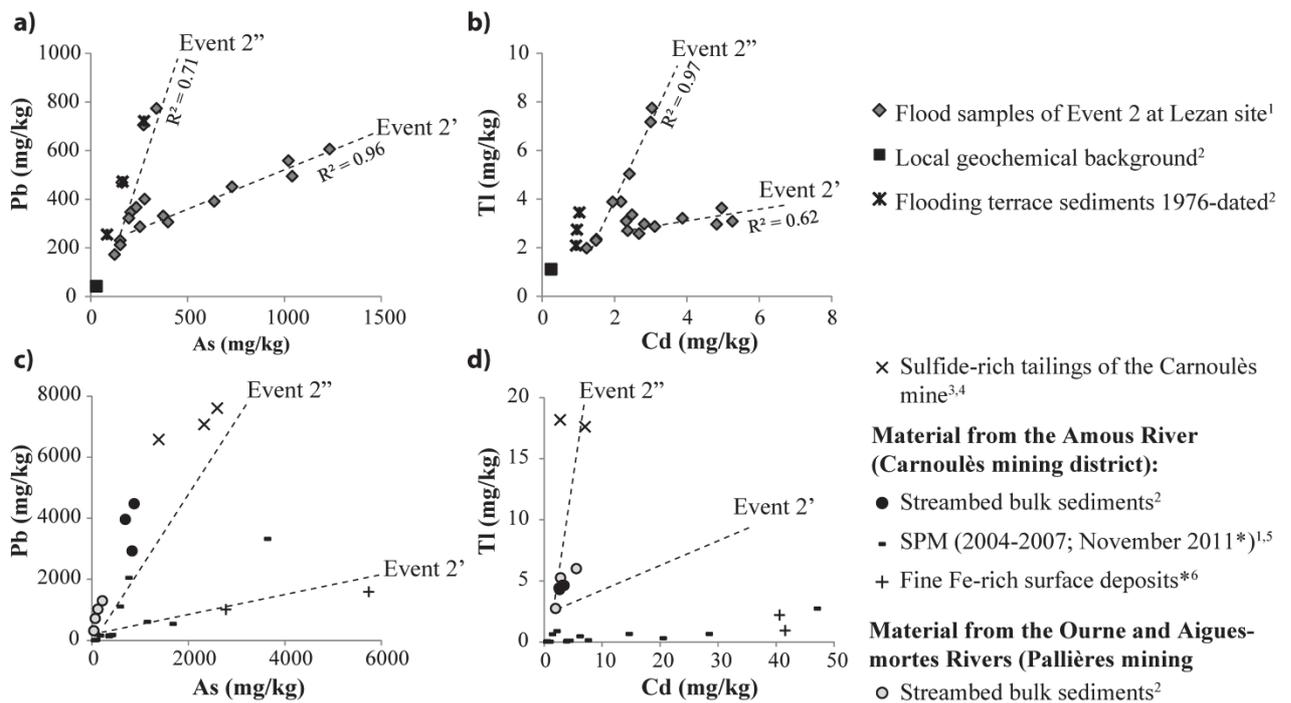


Figure 7: Temporal variations of particulate metal (Cd, Pb, Tl, Zn) and metalloid (As, Sb) concentrations (in mg/kg) and hourly discharge (in  $m^3/s$ ) at Lezan (discharge measured at Anduze ~6 km upstream from Lezan site) and Ners during the monitored floods of March 2013. Horizontal dashed lines represent the concentration measured at station 8 (a, b) and station 10 (c, d) during the receding flow of November 2011

By plotting Pb versus As and Tl versus Cd concentration data from Event 2 at Lezan, a distribution along two different correlation lines was observed, corresponding to Event 2' and 2'' (Figure 8a, b). SPM from Event 2' were more enriched with As and Cd compared to SPM from Event 2'' which were more enriched with Pb and Tl. Correlation line from Event 2' fitted with Pb-As data from Amous River SPM and surface bed deposit (Figure 8c); this river was located downstream from the Carnoulès Pb-Zn mine, where exceptionally high As concentrations were recorded in the drainage waters and associated secondary precipitates

(Leblanc et al. 1996; Casiot et al. 2003, 2009; Héry et al. 2014). Correlation line from Event 2'' fitted both with Pb-As and Tl-Cd Amous River bulk sediment data and also with the Ourne and Aiguemortes Rivers sediment data (Figure 8c, d); these two latest rivers were located downstream from the ancient mining district of Pallières which is closed to Carnoulès mining district. Correlation line from Event 2'' also fitted with data from sulfide-rich tailings of the Carnoulès mine and with data from a sediment layer in a flooding terrace recovered at 45 km downstream from Lezan; this contaminated layer was attributed to the failure of a tailing dam at the Carnoulès mine (Dezileau et al. 2014; Resongles et al. 2014).



**Figure 8 : Relationship between a) Pb and As concentrations and b) Tl and Cd concentrations in SPM collected during the flood Event 2 at Lezan. The geochemical background value of the Gardon River watershed and sediments from flooding layers dated at 1976 are also shown. Relationship between c) Pb and As concentrations and d) Tl and Cd concentrations in various contaminated materials collected on the two main mining districts of the Gardon of Anduze River subwatershed (Carnoulès and Pallières mining districts, Figure 1 and Table 1).**

\*Concentrations are divided by 2 to fit into the scale

References : <sup>1</sup>this study, <sup>2</sup>Resongles et al. 2014, <sup>3</sup>unpublished data, <sup>4</sup>Leblanc et al. 1996 (graph c only), <sup>5</sup>Casiot et al. 2009, <sup>6</sup>Héry et al. 2014

## 5. Discussion

The Gardon River is a typical Mediterranean mid-size river that has been durably impacted by metal contamination from ancient mining activity (Resongles et al. 2014). Levels of As, Pb, Sb, Tl and Zn in the dissolved and particulate phases recorded in the present study showed enrichments relatively to average river values, in agreement with the contamination status of sediments and the high geochemical background established in a previous study (Resongles et al. 2014). For As, Cd, Pb, Tl and Zn, the dissolved and particulate concentration values were within the range of other mid-size rivers impacted by ancient mines (Table 3). For Sb, fewer data were available in the literature but the present Sb data showed higher values than the Isle and Lot Rivers impacted by ancient mines from the western border of the French Massif Central.

**Table 3 : Dissolved and particulate metal(loid) concentrations from several European mining-impacted rivers**

River	Watershed area (km <sup>2</sup> )	Sample type	As	Cd	Pb	Sb	Zn	Reference
Gardon River (France)	1100	<i>Dissolved phase (µg/L)</i>	0.7-8.0 <sup>a</sup>	0.005-0.08 <sup>a</sup>	0.03-0.20 <sup>a</sup>	0.1-11.3 <sup>a</sup>	0.85-11.2 <sup>a</sup>	This study
			2.9-10.2 <sup>b</sup>	0.007-0.05 <sup>b</sup>	-	0.2-0.9 <sup>b</sup>	-	
		<i>SPM (mg/kg)</i>	22-87 <sup>a</sup>	0.28-1.04 <sup>a</sup>	38-138 <sup>a</sup>	1.9-55 <sup>a</sup>	145-335 <sup>a</sup>	
			61-1233 <sup>b</sup>	1.10-5.27 <sup>b</sup>	116-772 <sup>b</sup>	4.0-9.7 <sup>b</sup>	270-1267 <sup>b</sup>	
Lot River (France)	11840	<i>Dissolved phase (µg/L)</i>	-	0.01-0.27	0.05-0.32	-	3.07-17.1	Audry (2003) & Coynel et al. (2007) for As and Sb
		<i>SPM (mg/kg)</i>	50.9-95.3	0.26-38.3	13.9-272	2.67-17.9	52-2656	
Isle River (France)	6600	<i>Dissolved phase (µg/L)</i>	1.0-34.9	<0.002-0.22	0.01-2.8	0.35-1.1	0.53-27.4	Grosbois et al. (2009) & Masson et al. (2006, 2007)
		<i>SPM (mg/kg)</i>	18-109	0.79-12.2	32-338	-	180-2270	
Odra River (Czech Republic)	136 528	<i>Dissolved phase (µg/L)</i>	0.1-8.8	0.002-1.09	<d.l.-10.9	-	1.26-202	Rybicka et al. (2005)
		<i>SPM (mg/kg)</i>	2.0-302	0.9-39.8	9.4-1614	-	111-31369	
Tees River (UK)	1906	<i>Dissolved phase (µg/L)</i>	-	0.015-0.10	0.05-0.82	-	0.7-14	Laslett (1995)
		<i>SPM (mg/kg)</i>	-	0.6-5.4	110-320	-	190-1100	
Tamar River (UK)	1700	<i>Dissolved phase (µg/L)</i>	2.1-9.9	<d.l.	<0.46	-	3.1-28	Mighanetara et al. (2009)
Avoca River (Ireland)	652	<i>Dissolved phase (µg/L)</i>	0-0.03	0-0.61	-	-	170-640	Gray (1998)
Litavka River (Czech Republic)	630	<i>SPM (mg/kg)</i>	-	6.1-47.3	102-2070	-	603-3800	Žák et al. (2009)
Rhône River (France)	98800	<i>Dissolved phase (µg/L)</i>	1.2-4.7	-	0.02-0.43	0.16-0.65	0.70-8.4	Ollivier et al. (2011)
		<i>SPM (mg/kg)</i>	-	0.28-1.1	22.4-109	0.82-5.0	107-336	

<sup>a</sup>range of values obtained from spatial surveys

<sup>b</sup>range of values obtained during flood monitoring at Lezan and Ners stations

<d.l. lower than detection limit

The spatial distribution of metal(loid) contamination in the dissolved and particulate phases corroborated previous sediment characterization along the Gardon River watershed (Resongles et al. 2014). In this previous study, Cd, Sb, and Zn appeared to be enriched in the sediments along the Gardon of Ales subwatershed relatively to the Gardon of Anduze subwatershed, with predominant sources localized at the uppermost course of the river (Sb) and around Ales urban and Pb/Zn mining area (Cd, Zn). For other elements (As, Pb, Tl), the concentrations in the sediments upstream from the junction between the two subwatersheds was similar (Resongles et al. 2014), these elements being associated to ancient Pb/Zn mines present on both subwatersheds.

In the present study, the level of contamination and the contribution of the different sources were shown to vary with hydrological conditions. For Sb, a decrease of dissolved concentrations was observed at high flow on the Gardon of Ales subwatershed compared to low flow conditions and a dilution pattern was also evidenced after the junction between the two subwatersheds during the flood events. This was attributed to a dilution effect generally observed with increasing river discharge (Grimshaw et al. 1976; Cánovas et al. 2008, 2012; Grosbois et al. 2009; Ollivier et al. 2011). For As, dissolved concentrations along the Gardon of Anduze River were similar at low flow and at high (receding) flow in November 2011. Such behavior may reflect the contribution of As-rich groundwater that sustains As levels both at high and low flow. In this respect, the presence of arsenic has been evidenced in groundwater in the Gardon of Anduze subwatershed area (BRGM, ADES website; SMAGE des Gardons, 2011). Nevertheless, these relatively stable dissolved As levels have been exceeded two-fold during flood event 2 at Lezan, showing that unusual As levels may be reached during such peculiar hydrological events. Indeed, surface leaching processes occurring during rising floods may upgrade the usual As levels; these processes involve flushing of surface tailings and contaminated soils, desorption from As-rich particles from riverbed in mine-impacted tributaries; such flushing events were often observed during floods in mining areas (Grimshaw et al. 1976; Cánovas et al. 2008; Byrne et al. 2013). As an example, Masson et al. (2007) observed maximum dissolved As concentrations in the Garonne River during a major flood event due to heavy rainfalls in the upper Lot River watershed which is known for important potential As point sources such as mining wastes, tailings and contaminated reservoir sediments. The concentration in the particulate phase of the other elements studied (Cd, Pb, Zn, Tl) was also significantly increased during flood event 2 at Lezan and also at Ners, relatively to receding flow of November 2011, making the

Gardon of Anduze subwatershed the predominant contributor to downstream particulate As, Pb, Zn, Cd and Tl load during this peculiar flood event. Increasing metal(loid) concentration in SPM during floods can be due to several processes such as remobilization of contaminated sediments from the riverbed or the riverbank and erosion of soil and waste deposits at mining sites caused by surface runoff. Here, the two successive contamination peaks and associated distinct Pb-As and Tl-Cd correlations evidenced during rising flood event 2 at Lezan clearly highlighted that two different predominant sources or transport mechanisms were mobilized during this flood. The mobilization of particles highly enriched with As and Cd and in a lesser extent with Pb (Event 2') was followed by the mobilization of particles highly enriched with Pb and Tl and in a lesser extent with As and Cd (Event 2''). The corresponding sources or processes are difficult to discriminate since floods are complex events. Source contribution depends on the spatial and temporal repartition of rainfalls and the distance between the source and the sampling station (Coynel et al. 2007). In the present study, the main potential sources of As and Pb on the Gardon of Anduze subwatershed are the mining districts of Carnoulès and Pallières (Figure 1, Table 1). During Event 2, these mining districts were roughly equally affected by rainfalls; they recorded about 140 mm of precipitations in 36 hours (data from Meteo-France). Moreover, the two mines are nearly equidistant from the flood monitoring station of Lezan, thus both mining sites may have contributed to increase metal(loid) levels in SPM during flood event 2. Thus, the two correlation lines may rather reflect the composition of different kinds of particles, being more or less easily flushed as the flow rate increased. SPM of Event 2' exhibited Pb/As and Tl/Cd ratios of 0.5 and 0.7 and the corresponding correlation line fitted with some of the Amous River SPM highly enriched with arsenic (Pb/As and Tl/Cd ratios of 0.5 and 0.2 on average, Figure 8c). This correlation also fitted with few data from fine Fe-rich superficial Amous River bed deposits (Pb/As and Tl/Cd ratios of 0.3 and 0.04 on average); these deposits were orange loosely packed and watery, they were deposited onto the top of Amous river bed (Héry et al. 2014). Their consistency makes these deposits be prone to flushing as soon as the flow rate increases. SPM corresponding to Event 2'' presented higher Pb/As and Tl/Cd ratios of 2.3 and 2.5 and the correlation line fitted with data from sulfide-rich tailings from the Carnoulès mine (Pb/As and Tl/Cd ratios of 3.6 and 4.5 on average), also with sediment data from rivers draining the ancient mining districts of Carnoulès and Pallières (Pb/As and Tl/Cd ratios of 6.4 and 1.5 on average, Figure 8c, d) (Resongles et al. 2014). Moreover, this correlation line also fitted with data from a sedimentary archive layer located at a downstream station in the Gardon River; this layer corresponded to sulfide-rich sands originating from the failure of a tailings dam at

Carnoulès in 1976 (Pb/As and Tl/Cd ratios of 2.8 on average). Therefore, the geochemical signature of SPM transported during Event 2' may be related to the remobilization of easily flushed secondary precipitates temporarily stored in the streambed in the vicinity of Carnoulès mine while SPM transported during Event 2'' may reflect the contribution of primary sulfides originating from tailings or from downstream diffuse sources (remobilization of these primary sulfides stored temporarily in riverbed or riverbank) which may have a similar composition in As, Pb, Tl and Cd throughout the whole Carnoulès-Pallières mining area. Such sulfide-rich grey sands were observed after storm events at the outlet of the drain that crossed the tailings pile at Carnoulès and in the streambed of the small Reigous Creek.

Altogether, these results highlight the importance of flood events in the mobilization of metal(loid)s in the Gardon River. Exceptionally high particulate concentrations of As were reached during flood event 2 in the present study, compared to other mining-impacted rivers; the values reached 1233 mg/kg at Lezan and greatly exceeded European guidelines for soil and sediment quality (Macklin et al. 2006). Considering the dissolved and particulate loads downstream from the junction between the two subwatersheds (Ners station), our calculations indicated dissolved As, Cd and Sb loads reaching respectively 204 kg, 0.5 kg and 19.4 kg and particulate load reaching 1915 kg for As, 24 kg for Cd, 94 kg for Sb, 38 kg for Tl, 2860 kg for Pb and 5214 kg for Zn within 24 h during Event 2. Although these particulate metal(loid)s loads are significant, they are relatively low compared to those exported from the Lot River watershed that also drained ancient mines from the western border of the French Massif Central, besides receiving inputs from an ancient Zn smelter. The particulate load of the Lot River during a 5-days major flood was about 14-time (As), 18-time (Pb), 47-time (Sb), 164-time (Zn) and 349-time (Cd) higher than the particulate load of the Gardon River during the flood Event 2, in relation with a 30-time higher SPM load (Coyne et al. 2007) and a higher level of Cd and Zn (Table 3).

The geochemical signature of the Gardon River, characterized by relatively high dissolved As and Sb concentrations, was evidenced during three important flood events recorded on the Rhône River in 2002 and 2003 (Ollivier et al. 2006). During these floods, dissolved As (1-5 µg/L) and Sb (0.2-0.7 µg/L) concentrations in the Rhône River at Arles, downstream from the junction with the Gardon River, were close to those recorded in the present study (3-7 µg/L for As and 0.3-0.9 µg/L for Sb) during the floods at Ners, in agreement with the unusual contribution of Cevenol tributaries to the whole Rhône flow registered during the 2002 and 2003 flood events, in particular in September 2002 during

which Cevenol tributaries accounted for 90% of the Rhône flow at Arles (Ollivier et al. 2006, 2011).

## 6. Conclusion

In this study, high-temporal flood monitoring allowed to evidence that significant temporal variations of dissolved and particulate metal (Cd, Pb, Tl, Zn) and metalloid (As, Sb) concentrations occurred during Mediterranean flood in the former mining watershed of the Gardon River. Dissolved Sb concentration was affected by usual dilution processes often observed with increasing discharge. Conversely, dissolved As and particulate As, Cd, Pb, Tl and Zn concentrations exhibited two successive contamination peaks during the rising flood with higher concentrations than those record during low or receding flow conditions showing that peculiar sources were activated during the flood.

Particulate As, Pb and Tl, Cd concentrations correlations showed two different trends related to the two contamination peaks suggesting that two different kinds of contaminated particles were successively transported during the studied flood in the Gardon River. Based on the knowledge of potential contamination sources and associated contaminated material geochemical signature, we could infer that the first group of particles might be ascribed to the flushing of secondary precipitates which are commonly found in mining streams affected by acid mine drainage. The second group might correspond to primary sulfides originating from tailings or from downstream secondary sources. However, further works are necessary to distinguish between point sources and diffuse downstream sources of such particles.

Finally, this study highlighted the importance of floods in the mobilization of metals and metalloids from ancient mining sites in Mediterranean regions, showing the need for monitoring flood events to understand metal and metalloid transport in such river systems and accurately assess the long-term contribution of mining activity to metal(loid) loads of downstream watershed. Further researches are needed to estimate the contribution of this kind of flood event to annual metal(loid) flux in the Gardon River watershed.

## Acknowledgments

The authors would like to thank Pierre Marchand, Maurice Guillot and Frédéric Hernandez for field assistance and Sophie Delpoux for laboratory analysis. Valérie Borrell is thanked for fruitful discussions. The municipality of Boucoiran is thanked for providing access to the mill at Pont de Ners for automatic sampler installation. This study was supported by the EC2CO-INSU program and OSU OREME (<http://www.oreme.univ-montp2.fr>).

## References

- Alkaaby, A., 1986. Conglomérats minéralisés (Pb-Ba-Fe) du Trias basal sur la bordure sud-est des Cévennes : exemple du système fluvial en tresse de Carnoulès (Gard). Thesis Université des Sciences et Techniques du Languedoc, p.154.
- Audry, S., 2003. Bilan géochimique du transport des éléments traces métalliques dans le système fluvial anthropisé Lot-Garonne-Gironde. Thesis Université de Bordeaux I, p.413.
- Axtmann, E., Luoma, S., 1991. Large-scale distribution of metal contamination in the fine-grained sediments of the Clark Fork River, Montana, U.S.A. *Applied Geochemistry* 6, 75–88.
- Banque Hydro, Eaufrance. Last accessed on 30/08/2014, <http://www.hydro.eaufrance.fr/>.
- Bradley, S., Lewin, J., 1982. Transport of heavy metals on suspended sediments under high flow conditions in a mineralised region of Wales. *Environmental Pollution* 4, 257–267.
- Bradley, S.B., 1984. Flood effects on the transport of heavy metals. *International Journal of Environmental Studies* 22, 225–230.
- BRGM, ADES. Portail National d'Accès aux Données sur les Eaux Souterraines Last accessed on 30/08/2014, <http://www.ades.eaufrance.fr/>.
- BRGM, InfoTerre. Last accessed on 30/08/2014, <http://infoterre.brgm.fr/>.
- BRGM, SIG Mines. Last accessed on 30/08/2014, <http://sigminesfrancebrgmfr/>.
- Byrne, P., Wood, P.J., Reid, I., 2012. The Impairment of River Systems by Metal Mine Contamination: A Review Including Remediation Options. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 42, 2017–2077.
- Byrne, P., Reid, I., Wood, P.J., 2013. Stormflow hydrochemistry of a river draining an abandoned metal mine: the Afon Twymyn, central Wales. *Environmental Monitoring and Assessment* 185, 2817–32.
- Cánovas, C.R., Hubbard, C.G., Olías, M., Nieto, J.M., Black, S., Coleman, M.L., 2008. Hydrochemical variations and contaminant load in the Río Tinto (Spain) during flood events. *Journal of Hydrology* 350, 25–40.
- Cánovas, C.R., Olías, M., Sarmiento, A.M., Nieto, J.M., Galván, L., 2012. Pollutant transport processes in the Odiel River (SW Spain) during rain events. *Water Resources Research* 48, W06508.
- Casiot, C., Leblanc, M., Bruneel, O., Personné, J.-C., Koffi, K., Elbaz-Poulichet, F., 2003. Geochemical Processes Controlling the Formation of As-Rich Waters Within a Tailings Impoundment (Carnoulès, France). *Aquatic Geochemistry* 9, 273–290.
- Casiot, C., Egal, M., Elbaz-Poulichet, F., Bruneel, O., Bancon-Montigny, C., Cordier, M.-A., Gomez, E., Aliaume, C., 2009. Hydrological and geochemical control of metals and arsenic in a Mediterranean river contaminated by acid mine drainage (the Amous River, France); preliminary assessment of impacts on fish (*Leuciscus cephalus*). *Applied Geochemistry* 24, 787–799.

## *Chapitre 2 : Etude de la contamination par les métaux et métalloïdes du réseau hydrographique des Gardons*

- Coulthard, T.J., Macklin, M.G., 2003. Modeling long-term contamination in river systems from historical metal mining. *Geology* 31, 451-454.
- Coynel, A., Schäfer, 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.
- David, A., Bancon-Montigny, C., Salles, C., Rodier, C., Tournoud, M.-G., 2012. Contamination of riverbed sediments by hazardous substances in the Mediterranean context: Influence of hydrological conditions. *Journal of Hydrology* 468-469, 76–84.
- Dawson, E.J., Macklin, M.G., 1998. Speciation of heavy metals on suspended sediment under high flow conditions in the River Aire, West Yorkshire, UK. *Hydrological Processes* 12, 1483–1494.
- Delrieu, G., Ducrocq, V., Gaume, E., Nicol, J., Payrastra, O., Yates, E., Kirstetter, P., Andrieu, H., Ayrat, P., Bouvier, C., Creutin, J., Livet, M., Anquetin, S., Lang, M., Neppel, L., Obled, C., Parent-Du-Chatelet, J., Saulier, G., Walpersdorf, A., Wobrock, W., 2005. The catastrophic flash-flood event of 8-9 September 2002 in the Gard region, France: a first case study for the Cévennes-Vivarais Mediterranean Hydrometeorological. *Journal of Hydrometeorology* 6, 34–52.
- Dennis, I.A., Macklin, M.G., Coulthard, T.J., Brewer, P.A., 2003. The impact of the October-November 2000 floods on contaminant metal dispersal in the River Swale catchment, North Yorkshire, UK. *Hydrological Processes* 17, 1641–1657.
- Dezileau, L., Terrier, B., Berger, J.F., Blanchemanche, P., Latapie, A., Freydier, R., Bremond, L., Paquier, A., Lang, M., Delgado, J.L., 2014. A multidating approach applied to historical slackwater flood deposits of the Gardon River, SE France. *Geomorphology* 214, 56–68.
- Foulds, S.A., Brewer, P.A., Macklin, M.G., Haresign, W., Betson, R.E., Rassner, S.M.E., 2014. Flood-related contamination in catchments affected by historical metal mining: An unexpected and emerging hazard of climate change. *Science of the Total Environment* 476-477, 165–180.
- Gaillardet, J., Viers, J., Dupré, B., 2003. Trace elements in river waters. *Treatise on Geochemistry* 5, 225–272.
- Gao, Y., Bradshaw, A.D., 1995. The containment of toxic wastes: II. Metal movement in leachate and drainage at Parc lead-zinc mine, North Wales. *Environmental Pollution* 90, 379–382.
- Gozzard, E., Mayes, W.M., Potter, H.A.B., Jarvis, A.P., 2011. Seasonal and spatial variation of diffuse (non-point) source zinc pollution in a historically metal mined river catchment, UK. *Environmental Pollution* 159, 3113–3122.
- Gray, N.F., 1998. Acid mine drainage composition and the implications for its impact on lotic systems. *Water Research* 32, 2122–2134.
- Grimshaw, D., Lewin, J., Fuge, R., 1976. Seasonal and short-term variations in the concentration and supply of dissolved zinc in polluted aquatic environments. *Environmental Pollution* 11, 1–7.
- Grosbois, C., Schäfer, J., Bril, H., Blanc, G., Bossy, A., 2009. Deconvolution of trace element (As, Cr, Mo, Th, U) sources and pathways to surface waters of a gold mining-influenced watershed. *Science of the Total Environment* 407, 2063–2076.
- Helios Rybicka, E., Adamiec, E., Aleksander-Kwaterczak, U., 2005. Distribution of trace metals in the Odra River system: Water–suspended matter–sediments. *Limnologica* 35, 185–198.
- Héry, M., Casiot, C., Resongles, E., Gallice, Z., Bruneel, O., Desoeuvre, A., Delpoux, S., 2014. Release of arsenite, arsenate and methyl-arsenic species from streambed sediment impacted by acid mine drainage: a microcosm study. *Environmental Chemistry*. <http://dx.doi.org/10.1071/EN13225>
- Hudson-Edwards, K.A., 2003. Sources, mineralogy, chemistry and fate of heavy metal-bearing particles in mining-affected river systems. *Mineralogical Magazine* 67, 205–217.
- Hudson-Edwards, K.A., Schell, C., Macklin, M.G., 1999. Mineralogy and geochemistry of alluvium contaminated by metal mining in the Rio Tinto area, southwest Spain. *Applied Geochemistry* 14, 1015–1030.

*Partie B : Variation des concentrations en métaux et métalloïdes au cours d'une crue sur les Gardons*

- Keith, D.C., Runnells, D.D., Esposito, K.J., Chermak, J.A., Levy, D.B., Hannula, S.R., Watts, M., Hall, L., 2001. Geochemical models of the impact of acidic groundwater and evaporative sulfate salts on Boulder Creek at Iron Mountain, California. *Applied Geochemistry* 16, 947–961.
- Laslett, R., 1995. Concentrations of dissolved and suspended particulate Cd, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn in surface waters around the coasts of England and Wales and in adjacent seas. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 40, 67–85.
- Leblanc, M., Achard, B., Othman, D. Ben, Luck, J., 1996. Accumulation of arsenic from acidic mine waters by ferruginous bacterial accretions (stromatolites). *Applied Geochemistry* 11, 541–554.
- Lehmann, J., Puff, T., Damke, H., Eidam, J., Henning, K.-H., Jülich, W.-D., Roßberg, H., 1999. The Odra river load of heavy metals at Hohenwutzen during the flood in 1997. *Acta Hydrochimica Hydrobiologica* 27, 321–324.
- MacKenzie, A., Pulford, I., 2002. Investigation of contaminant metal dispersal from a disused mine site at Tyndrum, Scotland, using concentration gradients and stable Pb isotope ratios. *Applied Geochemistry* 17, 1093–1103.
- Macklin, M.G., Brewer, P.A., Hudson-Edwards, K.A., Bird, G., Coulthard, T.J., Dennis, I.A., Lechler, P.J., Miller, J.R., Turner, J.N., 2006. A geomorphological approach to the management of rivers contaminated by metal mining. *Geomorphology* 79, 423–447.
- Macklin, M.G., Hudson-Edwards, K.A., Dawson, E.J., 1997. The significance of pollution from historic metal mining in the Pennine orefields on river sediment contaminant fluxes to the North Sea. *Science of the Total Environment* 194-195, 391–397.
- Macklin, M.G., Klimek, K., 1992. Dispersal, storage and transformation of metal-contaminated alluvium in the upper Vistula basin, southwest Poland. *Applied Geography* 12, 7–30.
- Masson, M., Blanc, G., Schäfer, 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.
- Masson, M., Schäfer, J., Blanc, G., Pierre, A., 2007. Seasonal variations and annual fluxes of arsenic in the Garonne, Dordogne and Isle Rivers, France. *Science of the Total Environment* 373, 196–207.
- Mayes, W.M., Johnston, D., Potter, H.A.B., Jarvis, A.P., 2009. A national strategy for identification, prioritisation and management of pollution from abandoned non-coal mine sites in England and Wales. I. Methodology development and initial results. *Science of the Total Environment* 407, 5435–5447.
- Meybeck, M., 2001. Transport et qualité des sédiments fluviaux : de la variabilité spatio-temporelle à la gestion. *La Houille Blanche* 34–43.
- Mighanetara, K., Braungardt, C.B., Rieuwerts, J.S., Azizi, F., 2009. Contaminant fluxes from point and diffuse sources from abandoned mines in the River Tamar catchment, UK. *Journal of Geochemical Exploration* 100, 116–124.
- Miller, J., Barr, R., Grow, D., Lechler, P., Richardson, D., Waltman, K., Warwick, J., 1999. Effects of the 1997 Flood on the Transport and Storage of Sediment and Mercury within the Carson River Valley, West-Central Nevada. *The Journal of Geology* 107, 313–327.
- Miller, J.R., Hudson-Edwards, K.A., Lechler, P.J., Preston, D., Macklin, M.G., 2004. Heavy metal contamination of water, soil and produce within riverine communities of the Río Pilcomayo basin, Bolivia. *Science of the Total Environment* 320, 189–209.
- Miller, J.R., Lechler, P.J., Macklin, M.G., Germanoski, D., Villarroel, L.F., 2007. Evaluation of particle dispersal from mining and milling operations using lead isotopic fingerprinting techniques, Rio Pilcomayo Basin, Bolivia. *Science of the Total Environment* 384, 355–373.
- Moore, J., Luoma, S., 1990. Hazardous wastes from large-scale metal extraction. A case study. *Environmental Science & Technology* 24, 1278–1285.
- Ollivier, P., Radakovitch, O., Hamelin, B., 2006. Unusual variations of dissolved As, Sb and Ni in the Rhône River during flood events. *Journal of Geochemical Exploration* 88, 394–398.

*Chapitre 2 : Etude de la contamination par les métaux et métalloïdes du réseau hydrographique des Gardons*

- Ollivier, P., Radakovitch, O., Hamelin, B., 2011. Major and trace element partition and fluxes in the Rhône River. *Chemical Geology* 285, 15–31.
- Pont, D., Simonnet, J.-P., Walter, A.V., 2002. Medium-term Changes in Suspended Sediment Delivery to the Ocean: Consequences of Catchment Heterogeneity and River Management (Rhône River, France). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 54, 1–18.
- Resongles, E., Casiot, C., Freydier, R., Dezileau, L., Viers, J., Elbaz-Poulichet, F., 2014. Persisting impact of historical mining activity to metal (Pb, Zn, Cd, Tl, Hg) and metalloid (As, Sb) enrichment in sediments of the Gardon River, Southern France. *Science of the Total Environment* 481, 509–521.
- Schäfer, J., Blanc, G., 2002. Relationship between ore deposits in river catchments and geochemistry of suspended particulate matter from six rivers in southwest France. *Science of the Total Environment* 298, 103–118.
- SMAGE des Gardons, 2011. Etude de la qualité des eaux du bassin des Gardons. Phase 1 : Diagnostic, p.380.
- Viers, J., Dupré, B., Gaillardet, J., 2009. Chemical composition of suspended sediments in World Rivers: New insights from a new database. *Science of the Total Environment* 407, 853–868.
- Young, P.L., 1997. The longevity of minewater pollution: a basis for decision-making. *Science of the Total Environment* 194, 457–466.
- Younger, P., Wolkersdorfer, C., 2004. Mining impacts on the fresh water environment: technical and managerial guidelines for catchment scale management. *Mine Water and the Environment* 23, 2–80.
- Žák, K., Rohovec, J., Navrátil, T., 2009. Fluxes of Heavy Metals from a Highly Polluted Watershed During Flood Events: A Case Study of the Litavka River, Czech Republic. *Water, Air, and Soil Pollution* 203, 343–358.

---

**Chapitre 3 :**  
Spéciation et isotopie de  
l'antimoine dans les eaux minières  
du bassin des Gardons

---

## Introduction

Ce chapitre s'intéresse plus particulièrement à l'antimoine dans les eaux impactées par l'activité minière. Bien que ce métalloïde ait reçu un intérêt croissant depuis une dizaine d'années, son comportement dans les cours d'eau en aval d'anciens sites miniers reste méconnu. Dans cette thèse, deux aspects de la géochimie de l'antimoine dans les eaux minières ont été abordés :

La première partie de ce chapitre porte sur le comportement de l'antimoine dans le système Reigous-Amous-Gardon impacté par les eaux de drainage acide issues de l'ancienne mine de Pb-Zn de Carnoulès. La distribution de l'antimoine entre les phases dissoute, colloïdale et particulaire ainsi que sa spéciation au sein de ces différentes phases ont été caractérisées d'amont en aval. Les résultats de cette étude sont présentés sous forme d'un article publié dans *Environmental Science Processes & Impacts*.

La deuxième partie de ce chapitre s'intéresse à l'isotopie de l'antimoine dans les eaux de rivière en aval de mines. En effet, les nombreux processus biogéochimiques qui contrôlent le devenir de cet élément en aval des sites miniers sont susceptibles de fractionner les isotopes de Sb ; la composition isotopique de l'antimoine pourrait donc constituer un traceur de ces processus. Toutefois, l'isotopie de l'antimoine n'en est qu'à ses débuts. Ce travail a d'abord consisté à développer une méthode pour pré-concentrer et purifier l'antimoine à partir des eaux naturelles ; cette étape est indispensable à la mesure du rapport isotopique de l'antimoine par MC-ICP-MS. Ensuite, la composition isotopique de l'antimoine a été déterminée dans des échantillons d'eaux prélevés le long de deux cours d'eau impactés par l'activité minière et notamment par d'anciennes mines d'antimoine : les Gardons et l'Orb amont. Cette partie est présentée sous forme d'un article en préparation pour *Chemical Geology*.

## **PARTIE A : Devenir des espèces Sb(V) et Sb(III) le long d'un gradient de pH et de concentration d'oxygène dans les eaux de la mine de Carnoulès, Gard, France (Article 3)**

Eléonore Resongles, Corinne Casiot, Françoise Elbaz-Poulichet, Rémi Freydier, Odile Bruneel, Christine Piot, Sophie Delpoux, Aurélie Volant et Angélique Desoeuvre

Article publié dans *Environmental Science Processes & Impacts*, 15 (8), 1536-1544

### RÉSUMÉ

La spéciation et le comportement de l'antimoine ont été étudiés dans les eaux de surface en aval de la mine abandonnée de Pb-Zn de Carnoulès (Gard, France). Ces eaux présentent un gradient permanent de concentration en oxygène et de pH, variant d'un caractère acide et suboxique dans le ruisseau du Reigous à son émergence à la base de la digue à résidus miniers sulfurés, à un caractère proche de la neutralité et oxique au niveau des sites situés en aval le long des rivières Amous et Gardon.

La concentration dissoute totale en antimoine ( $<0,22 \mu\text{m}$ ), obtenue grâce à un suivi sur sept ans, diminue de  $7,7\text{-}409,9 \mu\text{g.L}^{-1}$  à la source du ruisseau du Reigous à  $0,22\text{-}0,45 \mu\text{g.L}^{-1}$  dans la rivière Gardon, montrant une atténuation naturelle de Sb. L'analyse de spéciation réalisée lors de trois campagnes indique que Sb(III) représente jusqu'à 70% de la concentration dissoute totale en antimoine à la source du Reigous, tandis que Sb(V) représente moins de 50%.

Les observations de terrain montrent que les espèces Sb(III) et Sb(V) sont atténuées par dilution et également éliminées de la phase dissoute pendant leur transport vers l'aval. L'analyse de spéciation dans les matières en suspension montre une distribution de Sb particulaire entre Sb(III) (70 à 100% de Sb total) et Sb(V) (moins de 30% de Sb total). L'élimination des espèces Sb(III) et Sb(V) de la phase dissoute est concordante avec la sursaturation des eaux du Reigous par rapport aux oxydes de Sb(III) et Sb(V) et aux oxydes de Sb(III)-Fe et Sb(V)-Fe. Sb(III) est éliminé plus efficacement que Sb(V) ou As(III) et n'est plus détectable dans la phase dissoute en aval dans les rivières Amous et Gardon.

A l'inverse, la concentration en Sb(V) dans les rivières Amous et Gardon témoigne toujours d'une contamination provenant de la mine Carnoulès. La gamme de valeurs de  $\log K_d$ , comprise entre  $2,4 \text{ L.kg}^{-1}$  et  $4,9 \text{ L.kg}^{-1}$ , indique que Sb est principalement transporté dans la phase dissoute en aval de la confluence avec le Reigous. L'ensemble de ces résultats permet de mieux comprendre le devenir de Sb en aval de déchets miniers riches en sulfures.

Cite this: DOI: 10.1039/c3em00215b

## Fate of Sb(v) and Sb(III) species along a gradient of pH and oxygen concentration in the Carnoulès mine waters (Southern France)

Eléonore Resongles,<sup>a</sup> Corinne Casiot,<sup>\*a</sup> Françoise Elbaz-Poulichet,<sup>a</sup> Rémi Freydier,<sup>a</sup> Odile Bruneel,<sup>a</sup> Christine Piot,<sup>b</sup> Sophie Delpoux,<sup>a</sup> Aurélie Volant<sup>a</sup> and Angélique Desoeuvre<sup>a</sup>

The speciation and behaviour of antimony were investigated in surface waters downstream from the abandoned Pb–Zn Carnoulès mine (Gard, France). These waters exhibit a permanent gradient of oxygen concentration and pH, ranging from acid suboxic in Reigous Creek at the outlet of sulfide tailings impoundment, to near neutral oxygenated at downstream sites along the rivers Amous and Gardon. The concentration of total dissolved (<0.22  $\mu\text{m}$ ) antimony, acquired through a seven-year monitoring, decreased from 7.7–409.9  $\mu\text{g L}^{-1}$  at the source of Reigous Creek to 0.22–0.45  $\mu\text{g L}^{-1}$  in the Gardon River, showing natural Sb attenuation. Speciation analysis carried out during three surveys indicated that Sb(III) represented up to 70% of the total dissolved Sb concentration at the source of Reigous Creek, while Sb(v) represented less than 50%. Field characterization showed that Sb(III) and Sb(v) species were attenuated through dilution and were also removed from the dissolved phase during downstream transport. Speciation analysis in suspended particulate matter extracts gave a distribution of particulate Sb into 70 to 100% of Sb(III) and less than 30% of Sb(v). The removal of Sb(III) and Sb(v) species from the dissolved phase was concordant with the oversaturation of Reigous Creek water relative to Sb(III)- and Sb(v)-oxides and Sb(III)- and Sb(v)-Fe oxides. Sb(III) was more efficiently removed than Sb(v) or As(III) and it was no more detectable in the dissolved phase at downstream sites in the rivers Amous and Gardon. Conversely, the concentration of Sb(v) in the rivers Amous and Gardon still denoted contamination arising from the Carnoulès mine. The range of  $\log K_d$  values, from 2.4  $\text{L kg}^{-1}$  to 4.9  $\text{L kg}^{-1}$ , indicated that Sb was mainly transported in the dissolved phase downstream the Reigous Creek input. Altogether, these results give a better understanding of the fate of Sb downstream from sulfide-rich mining wastes.

Received 22nd April 2013

Accepted 28th May 2013

DOI: 10.1039/c3em00215b

rsc.li/process-impacts

### Environmental impact

Mining of metallic sulfide ores is an important source of Sb to the aquatic system. The fate of Sb downstream from mining sites depends on its oxidation state which controls its reactions with the mineral phases. However, few studies have investigated the speciation and behavior of Sb in mine waters. The fate of Sb was studied along a river continuum formed by the Reigous Creek, the Amous river and the Gardon river, the headwaters of which drained an abandoned tailings pile generating acid mine drainage. The suboxic and acidic conditions at the source of Reigous Creek offered a unique opportunity to study the distribution of Sb(III) and Sb(v) species along a gradient of pH and redox potential from upstream to downstream sites along the river continuum.

## 1 Introduction

Antimony and its compounds are considered as pollutants of priority interest by the Environmental Protection Agency of the United States<sup>1</sup> and the European Union.<sup>2</sup> Anthropogenic

emissions of atmospheric Sb have increased dramatically since the beginning of the Industrial Revolution as evidenced by increased concentrations of Sb in Alpine ice and peat bogs from Europe and polar ice from the Canadian Arctic.<sup>3–5</sup> Antimony has many industrial applications; it is added to plastics as a flame retardant, used as a catalyst during the synthesis of plastics and in alloys for ammunition.<sup>6</sup> Even so, there have been remarkably few studies dealing with the fate of antimony in the environment, compared to other potentially toxic metals such as Hg, Pb, Cd or As.<sup>7–9</sup> In natural waters, the concentration of Sb is generally lower than 1  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Mining of sulfide ores is also an important source of Sb to the aquatic system. Antimony

<sup>a</sup>HydroSciences UMR 5569 CNRS – Universités Montpellier I and II – IRD, Place Eugène Bataillon, CC MSE, 34095 Montpellier cedex 5, France. E-mail: casiot@msem.univ-montp2.fr; Fax: +33 467144774; Tel: +33 467143356

<sup>b</sup>Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement, Université de Savoie – Polytech/Savoie, Campus Scientifique de Savoie Technolac, 73 376 Le Bourget du Lac Cedex, France. E-mail: christine.piot@univ-savoie.fr; Fax: +33 479758674; Tel: +33 479758837

concentrations ranging from  $3.5 \mu\text{g L}^{-1}$  to  $55 \text{mg L}^{-1}$  were reached in waters draining Sb mines.<sup>10–13</sup> Because mine drainage phenomena may last hundred years after mine closure, the question of Sb fate in the aquatic environment downstream from mining sites is an important issue. One essential point to be considered is the redox speciation of Sb, which controls its reactions with the mineral phases, thus conditioning its dissemination into the aquatic environment. In this respect, adsorption of Sb(v) to pure Fe hydroxides appeared to be strong;<sup>9</sup> however, Sb(v) sorbed less well than Sb(III) to Fe and Mn (hydr)oxide surfaces.<sup>14</sup> Sb(v) forms oxides ( $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ) that are more soluble than oxides of Sb(III) ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ).<sup>15</sup> Until now, few studies have investigated the speciation of Sb and its behavior in mine waters. In mine tailings, Sb(III) released from the oxidation of primary Sb sulfide minerals is precipitated in the form of secondary Sb(III) oxides and Sb(III) sulfates in the supergene zone.<sup>12</sup> Secondary Sb(III)- and Sb(v)-Fe oxides were also evidenced in stibnite deposits and might limit the solubility and mobility of Sb in oxidizing mining environments.<sup>12,16,17</sup> In mine waters, a large predominance of Sb(v)<sup>11,13,18–20</sup> in the form of  $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$  (ref. 13) was generally observed under oxic conditions, and only trace levels of Sb(III).<sup>13</sup> Natural attenuation of Sb occurs in mine drainage as a result of sorption onto ochre precipitates, particularly schwertmannite<sup>21</sup> and onto amorphous iron and manganese oxides.<sup>11,12,20,22,23</sup>

In the present study, we investigated the fate of Sb along a river continuum formed by the Reigous Creek, the Amous river and the Gardon river. The headwaters of Reigous Creek drain an abandoned tailings pile containing sulfides that generates acid mine drainage. The suboxic and acidic conditions at the source of Reigous Creek offered a unique opportunity to study the distribution of Sb(III) and Sb(v) species along a gradient of pH and oxygen concentration from upstream to downstream sites along the Reigous–Amous–Gardon continuum. In order to better identify the processes that control the behaviour of Sb, long-term monitoring of Sb concentrations in the dissolved and particulate phases was carried out at six sampling sites along this gradient. Measurements of redox Sb species were performed in the total dissolved fractions ( $<0.22 \mu\text{m}$ ), truly dissolved fraction ( $<10 \text{kDa}$ ), and in the suspended particulate matter ( $>0.22 \mu\text{m}$ ).

## 2 Site description

The abandoned Pb–Zn Carnoulès mining site is located in the drainage basin of the Rhone River in Southern France (Fig. 1).

The mining activity stopped in 1962 and has left 1.5 Mt of sulfide tailings material retained behind a dam. These wastes contain 0.7% Pb, 10% Fe, 0.2% As, and about  $60 \mu\text{g Sb g}^{-1}$ . The Sb minerals identified in the tailings are tetrahedrite ( $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ) and pyrrargyrite ( $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ ).<sup>24</sup> These wastes are deposited over the headwaters of the Reigous Creek. Thus, the water emerging at the base of the tailings dam constitutes the actual source of the Reigous Creek. As a result of the oxidation of pyrite within the tailing impoundment,<sup>25–27</sup> the water is acid ( $\text{pH} \sim 3\text{--}4.5$ ) and contains Fe ( $\sim 2 \text{g L}^{-1}$ ), sulfate ( $\sim 4 \text{g L}^{-1}$ ), and arsenic ( $250 \text{mg L}^{-1}$ ). Heavy metals, such as Pb and Zn, are also

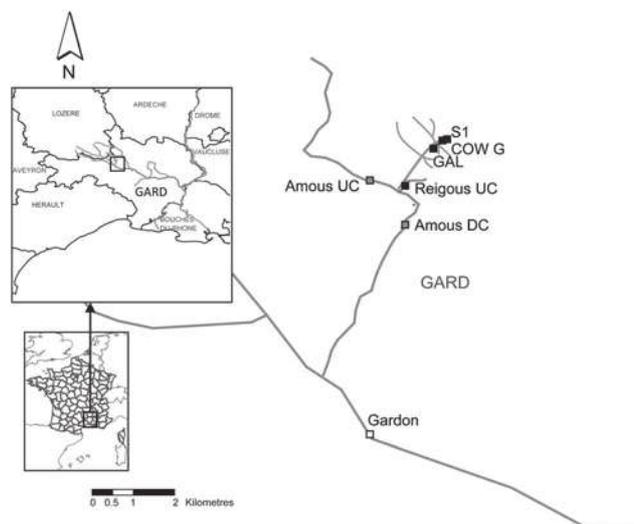


Fig. 1 Sketch map of the study area with location of the sampling points along the Reigous–Amous–Gardon continuum.

present. The oxidation of Fe(II) in the Reigous Creek leads to the precipitation of a succession of amorphous Fe–As phases, tooeleite ( $\text{Fe}_6(\text{AsO}_3)_4\text{SO}_4(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) and As–schwertmannite from upstream to downstream sites,<sup>28,29</sup> and the subsequent decrease of Fe and As concentrations in water. The Reigous Creek collects acidic seepage waters from the surrounding quarries. It joins the Amous River 1.5 km downstream from its source. At the confluence with the Amous River (Fig. 1), the Reigous discharge ranges between 0.6 and  $20 \text{L s}^{-1}$ . The Amous discharge ranges between 50 and  $150 \text{L s}^{-1}$ . Upstream from the confluence, the Amous River is not affected by Acid Mine Drainage (AMD), and the concentrations of dissolved metals, arsenic and sulfate, which are generally several orders of magnitude lower than in the Reigous Creek, provide no evidence of contamination but simply reflect the natural regional background.<sup>30</sup> Downstream from the confluence, the Reigous is neutralized on mixing with the Amous; this causes the precipitation of Fe- and Al-oxhydroxides. This Suspended Particulate Matter (SPM) removes most metals from the dissolved phase<sup>30</sup> with the exception of thallium.<sup>31</sup> Seven kilometers downstream from the Reigous–Amous confluence, the Amous river joins the Anduze Gardon River (Fig. 1) the median flow rate of which in the city of Anduze is  $15 \text{m}^3 \text{s}^{-1}$  (<http://www.hydro.eaufrance.fr>).

## 3 Materials and methods

### 3.1 Sampling and storage

The location of sampling stations along the 9 km transect from the source of the Reigous Creek (station S1) to the Anduze Gardon River (station Gardon) is shown in Fig. 1.

The Amous UC station located on the Amous River 1500 m upstream from the confluence with the Reigous Creek is not affected by former mining activities. From June 2002 to November 2003, nine surveys were carried out; they were focused on the Amous River and the Anduze Gardon River

**Table 1** Concentration of the main chemical constituents of the water at stations along the Reigous–Amous–Gardon continuum in April 2012. Data used in the CHESS simulation

Parameter	Unit	S1	COW G	GAL	Reigous UC	Amous DC	Gardon
pH		2.9	3.09	5.2	3.44	8.06	8.21
Cl <sup>-</sup>	mg L <sup>-1</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	15.8	5.4	4.4
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg L <sup>-1</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	14.3	11.5	2.6
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg L <sup>-1</sup>	3969	3342	1389	549.2	79.3	20.1
Ca <sup>2+</sup>	mg L <sup>-1</sup>	278.5	290.2	191.9	95.1	82.4	20.6
Mg <sup>2+</sup>	mg L <sup>-1</sup>	87.5	83.5	51.7	20.7	16.9	6.3
Na <sup>+</sup>	mg L <sup>-1</sup>	3.9	4.0	4.5	5.1	3.4	4.2
K <sup>+</sup>	mg L <sup>-1</sup>	16.1	13.2	5.5	2.1	1.1	0.9
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg L <sup>-1</sup>	<DL <sup>a</sup>	<DL <sup>a</sup>	<DL <sup>a</sup>	<DL <sup>a</sup>	244	74
Fe(II)	mg L <sup>-1</sup>	1404	1040	268.4	10.1	<DL <sup>a</sup>	<DL <sup>a</sup>
Fe(III)	mg L <sup>-1</sup>	<DL <sup>a</sup>	<DL <sup>a</sup>	<DL <sup>a</sup>	15.1	<DL <sup>a</sup>	<DL <sup>a</sup>
As(III)	µg L <sup>-1</sup>	124 400	95 360	15 820	265.9	11.9	1.3
As(V)	µg L <sup>-1</sup>	32 090	31 000	8467	263.9	3.4	4.2
Al	µg L <sup>-1</sup>	44 060	34 710	6587	11 570	69.2	9.8
Mn	µg L <sup>-1</sup>	7454	6161	3406	2780	209.7	5.3
Zn	µg L <sup>-1</sup>	22 800	17 950	6348	8412	285	3.5
Pb	µg L <sup>-1</sup>	1717	1108	39.2	418.7	0.2	0.1
Sb(V)	µg L <sup>-1</sup>	14.5	7.7	1.25	0.36	0.34	0.26
Sb(III)	µg L <sup>-1</sup>	17	4.9	<1	<0.1	<0.1	<0.1

<sup>a</sup> n.d.: not determined; concentration was too low relative to sulphate (not possible to quantify). DL: detection limit.

downstream from the confluence with the Amous River. During this period, only one station (Reigous UC) located on the Reigous Creek a few meters upstream from the confluence with the Amous River was monitored. The aim of these campaigns was to

establish the levels of Sb concentrations along the watershed. From November 2004 to February 2011, 71 surveys were carried out; during this period, sampling was focused on the Reigous Creek, at the source (S1) and at 40 m (station COW G) and 150 m (station GAL) downstream from the source, to better assess the behavior of Sb in the acid water. During these surveys, only one station (Amous DC) on the Amous River was monitored; this station was located 1.2 km downstream from the confluence with the Reigous Creek. Water samples for redox Sb speciation in water were collected in January 2011, March 2012 and April 2012. Filters with suspended particulate matter (SPM) for redox Sb speciation in the solid phase were collected in triplicate at each station in April 2012.

The pH, redox potential and dissolved oxygen (DO) concentrations were measured in the field with an HQ40d Portable Multi-Parameter Meter (HACH Company) equipped with a refillable pH electrode (pHC301), gel filled ORP/Redox electrode (MTC101) and Luminescent DO probe (LDO101) or an Ultrameter™ model 6P (Myron L Company, Camlab, Cambridge) and CHEMets® colorimetric DO tests (CHEMetrics, Calverton, USA).

Water samples for the analysis of the total dissolved fraction were filtered in the field through 0.22 µm Millipore™ membranes fitted on Sartorius polycarbonate filter holders. Subsamples for the analysis of Sb and trace elements (Al, Zn, Pb, Fe, and Mn) were taken in acid-cleaned polyethylene bottles. They were acidified to pH = 1 with HNO<sub>3</sub> Merck Suprapur (14.5 M) and stored at 4 °C until analysis. Another 100 mL of filtered subsample was brought in a cool box back to the laboratory and processed within 4 hours of collection for redox Sb speciation analysis. During the survey carried out in January

**Table 2** Dissolved (<0.22 µm) and particulate (>0.22 µm) Sb concentrations (in µg L<sup>-1</sup>) in the water samples collected during a long-term monitoring study (nine surveys from June 2002 to November 2003 and 71 surveys from November 2004 to February 2011) at the Carnoulès mining site. The solid-solution partitioning of Sb was quantified using the distribution coefficient, *K<sub>d</sub>*, representing the ratio of the concentration of Sb in the particulate phase (in µg kg<sup>-1</sup>) to the concentration of Sb in the dissolved phase (in µg L<sup>-1</sup>)

Station		S1	COW G	GAL	Reigous UC	Amous UC	Amous DC	Gardon
Distance from the tailings pile (km)		0	0.03	0.15	1.48	-1.5	2.7	8.5
Dissolved	Average	74	34	20	3	0.14	0.8	0.4
	SD <sup>a</sup>	70	41	34	3	0.04	0.5	0.1
	Min	7.7	3.2	0.49	<DL <sup>a</sup>	0.09	0.34	0.22
	Max	409.9	229.7	136.4	13.2	0.23	2.93	0.45
	Median	54.9	16.7	5.1	1.3	0.13	0.66	0.38
	<i>n</i> <sup>a</sup>	61	61	58	63	12	64	4
Particulate	Average	14.5	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	1.3	n.d. <sup>a</sup>	0.1	0.014
	SD <sup>a</sup>		n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0.5	n.d. <sup>a</sup>	0.2	0.003
	Min		n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0.9	n.d. <sup>a</sup>	0.001	0.01
	Max		n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	1.6	n.d. <sup>a</sup>	0.47	0.02
	Median		n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	1.3	n.d. <sup>a</sup>	0.019	0.01
	<i>n</i> <sup>a</sup>	1	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	2	n.d. <sup>a</sup>	11	4
log <i>K<sub>d</sub></i>	Average	4.5	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	4.9	n.d. <sup>a</sup>	3.6	4.1
	SD <sup>a</sup>		n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0.2	n.d. <sup>a</sup>	0.6	0.7
	Min		n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	4.8	n.d. <sup>a</sup>	2.4	3.4
	Max		n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	5	n.d. <sup>a</sup>	4.6	4.9
	Median		n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	4.9	n.d. <sup>a</sup>	3.7	4.1
	<i>n</i> <sup>a</sup>	1	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	2	n.d. <sup>a</sup>	11	4

<sup>a</sup> SD: standard deviation; *n*: number of samples; n.d.: not determined; DL: detection limit.

2011, an aliquot of the filtered sample from station S1 was stored at 4 °C and analyzed for Sb species after 3, 7 and 16 days of storage; this experiment allowed investigation of the fate of Sb species during sample storage.

SPM recovered from the filtration of 500 mL of water sample through a 0.22 µm filter was dried in an oven at 105 °C until constant weight for subsequent mineralization.

The samples for the determination of major anions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , and  $\text{HCO}_3^-$ ) and cations ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , and  $\text{Ca}^{2+}$ ) were preserved and analyzed according to the routine procedures described by Casiot *et al.*<sup>30</sup>

For As speciation, 100 µL of a 8.7 M acetic acid solution and 100 µL of 50 g L<sup>-1</sup> EDTA solution were added in the field to 9.8 mL of the filtered sample.<sup>32</sup> Samples were stored in the dark and analyzed within a few days after collection.

For Fe(II) determination, a 10 µL to 8.5 mL aliquot of filtered sample water was added to a mixture of 0.5 mL acetate buffer (pH 4.5) and 1 mL of 1,10-phenanthroline chloride solution;<sup>33</sup> the vials were made up to 10 mL with deionized water and absorbance was measured at 510 nm.

### 3.2 Sample processing

The SPM was mineralized on a hot plate using a three step procedure employing 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, then 65% HNO<sub>3</sub>, and finally 40% HF which was validated for Sb extraction on a standard reference sediment PACS-2 from the NRCC (Ottawa, Ontario, Canada).

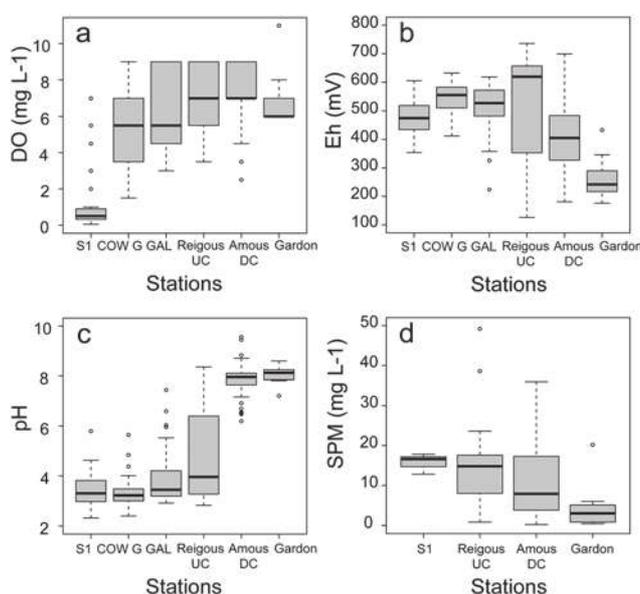
To determine the particulate Sb(III) and Sb(V) concentrations, we used the procedure described by Potin-Gautier *et al.*<sup>34</sup> Briefly, the filter with air-dried SPM was extracted with 30 mL of a solution containing 100 mmol L<sup>-1</sup> citric acid in 1% (w/v) ascorbic acid, in an ultrasonic bath. This procedure allowed the total dissolution of the SPM after 60 min sonication. The extracts were centrifuged (3000 RPM, 30 minutes), filtered through 0.22 µm pore size membranes and analyzed immediately for Sb speciation. Because Sb(III) oxidation is possible,<sup>34</sup> the Sb(III) concentration determined using this procedure represents a minimum value for Sb(III) concentration in SPM.

The colloidal Sb(III) and Sb(V) concentrations were determined by the difference between the total dissolved (<0.22 µm) concentrations and the truly dissolved (<10 kDa) concentrations, the latter being determined after ultracentrifugation of the sample. For this, an aliquot of 15 mL of water sample previously filtered on a 0.22 µm membrane was transferred into centrifugal tubes (Vivaspin 15R, Vivascience, Sartorius group) equipped with a permeable membrane of 10 kDa (with 1 Da = 1 g mol<sup>-1</sup>). The colloidal Sb fraction is retained by the ultrafiltration membrane, while free ions and small Sb complexes pass into the ultrafiltrate, defined as the truly dissolved Sb fraction. Each centrifugal filter device was washed and rinsed with 0.1 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> and Milli-Q water before use. Centrifugation (3000g for 30 min at room temperature) was performed with a Rotofix 32 (Hettich) centrifuge equipped with a swinging bucket. Analyses of redox Sb species in the ultrafiltrate were carried out within 4 h of sample collection.

### 3.3 Analysis

The total dissolved Sb concentrations and the particulate Sb concentrations were determined using ICP-MS (X Series II – Thermo Electron Corporation, France). The instrument settings were checked daily for Sb sensitivity and optimised when necessary. All samples and standards were acidified with 2.5% HNO<sub>3</sub>. A solution of indium (30 µg L<sup>-1</sup>) in 2.5% HNO<sub>3</sub> was pumped continuously as an internal standard. External calibration was used, with certified standard solution (SCP Science). Both isotopes <sup>121</sup>Sb and <sup>123</sup>Sb were monitored. The quality of analysis was checked by analyzing the certified international reference material SLRS-4 (NRCC, Ottawa, Ontario, Canada) for the concentration of total Sb in river water. The accuracy was within 5% of the certified values and the analytical error (relative standard deviation) generally better than 5% for concentrations 10 times higher than the detection limit.

Determination of Sb(III) and Sb(V) concentrations in the total dissolved phase, in the truly dissolved phase and SPM extracts was carried out by High Performance Liquid Chromatography coupled to Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (HPLC-ICP-MS).<sup>35</sup> Chromatographic separation was performed using an anion-exchange Hamilton PRP-X100 column (15 cm × 4.6 mm i.d.) and a precolumn (2 cm × 4.6 mm i.d.) with a SpectraSystem P4000 (ThermoScientific) coupled to an ICP-MS at a flow rate of 1 mL min<sup>-1</sup>. The mobile phase contained 5 mmol L<sup>-1</sup> ethylenediamine tetraacetic acid disodium salt (J. T. Baker) and 2 mmol L<sup>-1</sup> potassium hydrogen-phthalate (SigmaUltra; 99.95%; Sigma-Aldrich) (pH 4.5). Sb(V) and Sb(III) standard solutions (1 g L<sup>-1</sup>) were prepared by dissolving an appropriate



**Fig. 2** Boxplots representing variation of the main physico-chemical parameters (DO, Eh, and pH) and concentrations of suspended particulate matter (SPM) from upstream to downstream sites along the Reigous–Amous–Gardon continuum. Data were obtained from a long-term monitoring study at the Carnoules mining site: between June 2002 and November 2003 (nine surveys), between November 2004 and October 2008 (57 surveys) (some of these data being published by Egal *et al.*,<sup>29</sup> Casiot *et al.*<sup>30</sup> and Casiot *et al.*<sup>31</sup>), and between January 2009 and February 2011 (14 surveys).

amount of potassium hexahydroxoantimonate(v) and potassium antimony(III) oxide tartrate hemihydrates, both from Merck, in deionized water. Detection was carried out with an ICP-MS at  $m/z = ^{121}\text{Sb}$ . The detection limits were  $0.01 \mu\text{g L}^{-1}$  for Sb(v) and  $0.03 \mu\text{g L}^{-1}$  for Sb(III) and the precision was better than 3% for Sb(v) and 5% for Sb(III). Water samples from rivers Amous and Gardon were analyzed without dilution. Samples from the Reigous Creek and SPM extracts were diluted respectively ten times and hundred times with deionized water before injection in HPLC-ICP-MS; such dilution allowed to cope with the complex matrix that may alter the chromatographic separation.<sup>34</sup> For samples in which both Sb(v) and Sb(III) species were detected, the sum of Sb(III) and Sb(v) concentrations in the total dissolved phase ( $<0.22 \mu\text{m}$ ) measured by HPLC-ICP-MS matched the total dissolved Sb concentration measured by ICP-MS within 2 to 18%, except for one sample (S1, April 2012), for which it was degraded to 28%. Such a discrepancy might be ascribed to a slight loss of Sb(III) species during transport. Indeed, a 29% decrease of Sb(III) concentration in filtered samples (from January 2011 survey) was observed after 2 days preservation at  $4^\circ\text{C}$  while the Sb(v) concentration remained constant.

Inorganic arsenic species ( $\text{As(III)}$  and  $\text{As(V)}$ ) were analyzed using anion-exchange chromatography ( $25 \text{ cm} \times 4.1 \text{ mm i.d.}$  Hamilton PRP-X100 column and SpectraSystem P4000 ThermoScientific pump) in isocratic elution mode with 30 mM phosphate buffer, coupled to ICP-MS.

Analysis of major cations and anions, trace elements (Mn, Al, Zn, Pb, and Fe) were carried out using, respectively, ion chromatography (Dionex ICS-1000) and ICP-MS (Thermo X7 Series), as described by Casiot *et al.*<sup>30</sup>

### 3.4 Geochemical modelling

Speciation calculations were carried out using the computer program CHESS<sup>36</sup> with the CHESS thermodynamic database. The set of equilibrium constants for Sb from Filella and May<sup>37</sup> was implemented in the database. Equilibrium constants for the formation of Sb(III)- and Sb(V)-Fe oxides recently determined by Leverett *et al.*<sup>17</sup> were added to this set of constants. Sorption of Sb(III) and Sb(V) onto Fe-As minerals that form in the Reigous Creek could not be considered in the simulation because of the lack of sorption constants for these uncommon minerals. The composition of the water collected along the Reigous–Amous–Gardon continuum in April 2012 was used in the simulation (Table 1). This involved pH, concentrations of major cations and anions, concentrations of trace metals that are particularly enriched in this water such as Zn, Pb, Al, and Mn. Eh was not introduced into the simulation and the function redox state was disabled because of redox disequilibria; instead, measured species concentrations of redox sensitive elements Fe, As and Sb were used. The electrical balance was done on sulfate.

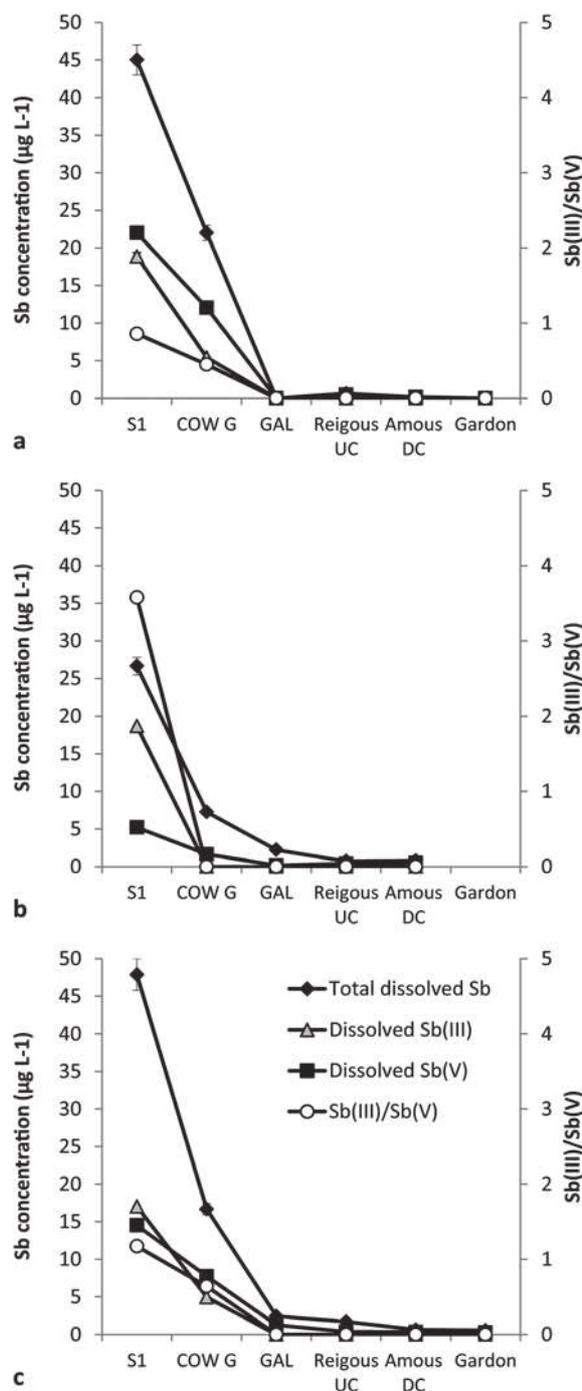
## 4 Results

### 4.1 Main physico-chemical parameters

Boxplots representing variations of the main physico-chemical parameters (DO, Eh, and pH) and concentrations of suspended

particulate matter (SPM) from upstream to downstream sites along the Reigous–Amous–Gardon continuum are presented in Fig. 2.

At the source of the Reigous Creek, the oxygen content ranged from  $0.05$  to  $7 \text{ mg L}^{-1}$ , with a median value of  $0.5 \text{ mg L}^{-1}$  over 56 samples, which denoted generally suboxic conditions at this station. The oxygen concentration increased drastically from the source of the Reigous Creek to the station COW G (Fig. 2a).



**Fig. 3** Spatial variation of the total dissolved ( $<0.22 \mu\text{m}$ ) Sb concentration, dissolved Sb(v) concentration, dissolved Sb(III) concentration and the corresponding Sb(III)/Sb(v) ratio along the Reigous–Amous–Gardon continuum in January 2011 (a), March 2012 (b) and April 2012 (c).

Eh values ranged from 354 to 605 mV (Fig. 2b) and reflect the redox chemistry of the Fe(II)/Fe(III) couple, as usually observed for AMD.<sup>38</sup> The pH of the source ranged between 2.3 and 5.8 (Fig. 2c). Average Eh and pH values did not change drastically from station S1 to station COW G in the Reigous Creek; conversely, Eh and pH values respectively decreased and increased significantly from the Reigous Creek to the rivers Amous and Gardon (Fig. 2b and c), as a result of AMD neutralization and subsequent Fe(II) oxidation and precipitation. The relatively high SPM content (up to 49.2 mg L<sup>-1</sup>) along the Reigous–Amous–Gardon continuum (Fig. 2d) was due to the precipitation of Fe–As solid phases and schwertmannite in the Reigous Creek,<sup>28,29,39</sup> together with Fe- and Al-oxyhydroxides in the Amous river.<sup>30</sup>

#### 4.2 Dissolved and particulate Sb concentrations

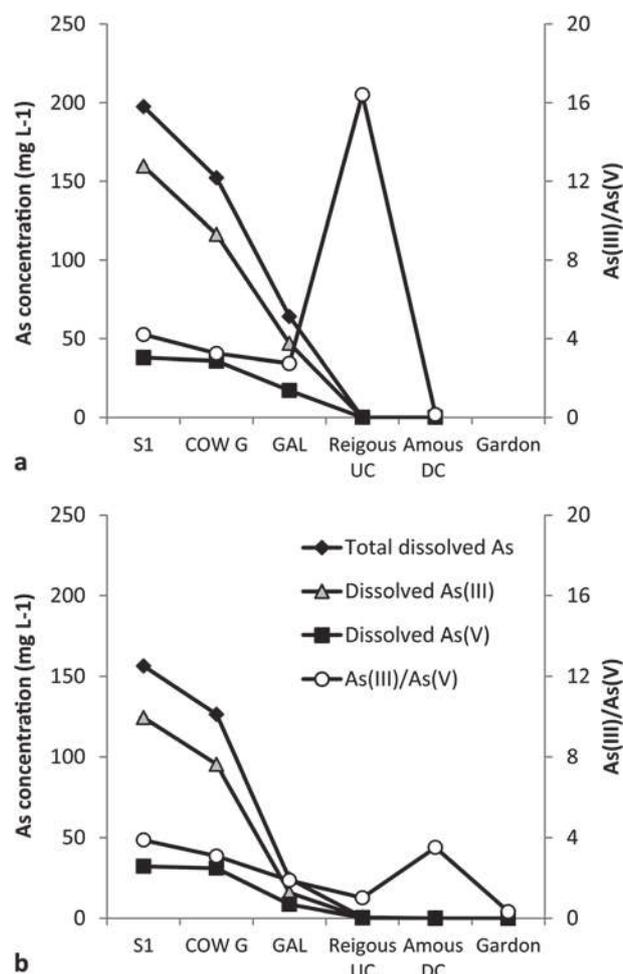
At the source of the Reigous Creek (S1), total dissolved Sb concentrations ranged between 7.7 and 409.9 µg L<sup>-1</sup> (Table 2). They decreased to less than 13.2 µg L<sup>-1</sup> at the Reigous UC station, located 1.5 km downstream from the source. This decrease was at least in part due to dilution by small tributaries (Fig. 1). In the Amous River upstream from the confluence with the Reigous Creek (Amous UC), total dissolved Sb concentrations did not exceed 0.23 µg L<sup>-1</sup> (Table 2).

Downstream from the confluence (Amous DC), total dissolved Sb concentrations increased within the range 0.34 µg L<sup>-1</sup> to 2.93 µg L<sup>-1</sup>. In the Gardon River downstream from the junction with the Amous River, total dissolved Sb concentrations ranged between 0.22 and 0.45 µg L<sup>-1</sup>, which still exceeded the values measured at station Amous UC located upstream from the confluence with the Reigous Creek. Concentrations of Sb in SPM were lower than total dissolved values with the corresponding solid-solution partitioning coefficient log *K<sub>d</sub>* varying in a wide range, from 2.4 L kg<sup>-1</sup> to 4.9 L kg<sup>-1</sup>, and indicating that Sb was mainly transported in the dissolved phase along the Reigous–Amous–Gardon continuum.

#### 4.3 Sb speciation in water

At the source of the Reigous Creek, both Sb(V) and Sb(III) were present in the total dissolved fraction (<0.22 µm); Sb(III)

represented 36% to 70% of the total dissolved Sb concentration at station S1 and 25–30% at station COW G (Fig. 3). Geochemical modeling indicates that dissolved Sb(V) was in the form of Sb(OH)<sub>6</sub><sup>-</sup> and Sb(OH)<sub>5</sub>(aq.) in various proportions, while



**Fig. 4** Spatial variation of the total dissolved (<0.22 µm) As concentration, dissolved As(V) concentration, dissolved As(III) concentration and the corresponding As(III)/As(V) ratio along the Reigous–Amous–Gardon continuum in March 2012 (a) and April 2012 (b).

**Table 3** Concentration (in µg Sb L<sup>-1</sup>) of the different inorganic Sb species along the Reigous–Amous–Gardon continuum obtained from geochemical modeling using the set of equilibrium constants published by Filella and May.<sup>37</sup> Input data used in the simulation corresponded to the composition of the waters collected along the Reigous–Amous–Gardon continuum on April 12, 2012 (Table 1)

Station	S1	COW G	GAL	Reigous UC	Amous DC	Gardon
Distance from the tailings pile (km)	0	0.03	0.15	1.48	2.7	8.5
Sb(OH) <sub>6</sub> <sup>-</sup>	8.8	5.4	1.2	3.0 × 10 <sup>-1</sup>	3.4 × 10 <sup>-1</sup>	2.6 × 10 <sup>-1</sup>
Sb(OH) <sub>5</sub> (aq.)	5.7	2.3	4.4 × 10 <sup>-3</sup>	6.3 × 10 <sup>-2</sup>	1.8 × 10 <sup>-6</sup>	1.0 × 10 <sup>-6</sup>
Sb(OH) <sub>3</sub> (aq.)	17	4.9	<1 × 10 <sup>-15</sup>			
SI <sup>a</sup> FeSb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	170	169	138	133	<-3	<-3
SI <sup>a</sup> FeSbO <sub>4</sub>	135	135	118	116	<-3	<-3
SI <sup>a</sup> Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (rhombic)	3.2	2.6	<-3	<-3	<-3	<-3
SI <sup>a</sup> Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2.7	1.6	<-3	<-3	<-3	<-3

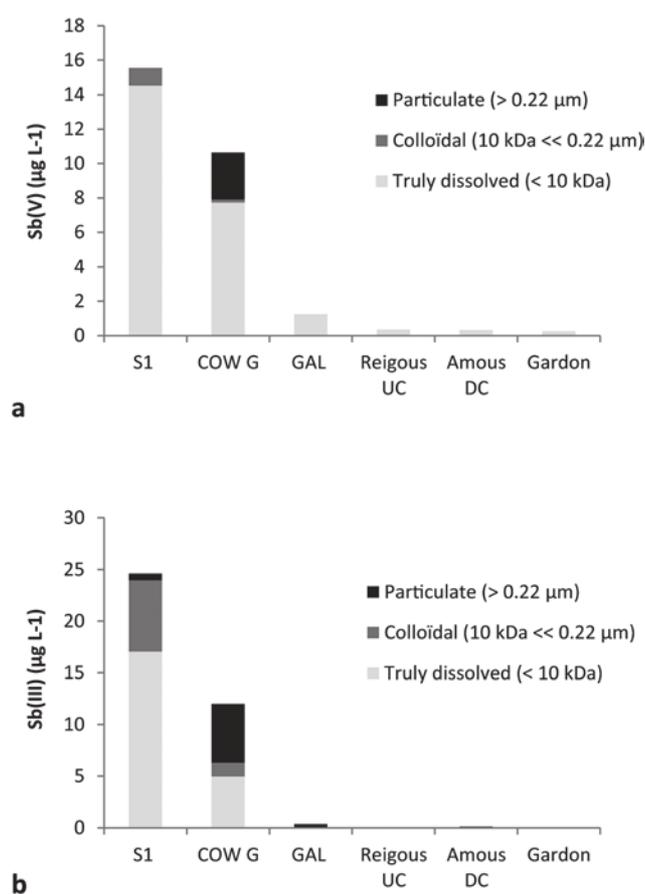
<sup>a</sup> SI: Saturation Index.

dissolved Sb(III) was in the form of  $\text{Sb}(\text{OH})_3(\text{aq.})$  (Table 3). The waters from the stations S1 and COW G were supersaturated relative to Sb(III)- and Sb(V)-Fe oxides, respectively,  $\text{FeSb}_2\text{O}_4$  and  $\text{FeSbO}_4$ , and to Sb oxides,  $\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{s})$  (rhombic) (valentinite) and  $\text{Sb}_2\text{O}_4(\text{s})$  (cervantite) (Table 3). This indicates that these solids may potentially precipitate in the Reigous Creek.

Both total dissolved Sb(III) and Sb(V) concentrations decreased during the flow from the source of the Reigous Creek to downstream sites in the rivers Amous and Gardon, and the Sb(III)/Sb(V) ratio decreased (Fig. 3). This indicates that attenuation was more efficient for Sb(III) than for Sb(V). Downstream station COW G, the Sb(III) concentration was below the detection limit.

Comparatively, the concentrations of As(III) and As(V) species also decreased along the flowpath and the As(III)/As(V) ratio decreased from station S1 to station GAL (Fig. 4); these attenuation processes were described previously for As in the Reigous Creek<sup>28,39</sup> and attributed to As(III) oxidation and the precipitation of As(III)-Fe(III) and As(V)-Fe(III) solid phases.

The speciation of Sb in the truly dissolved, colloidal and particulate phases in samples from April 2012 is presented in



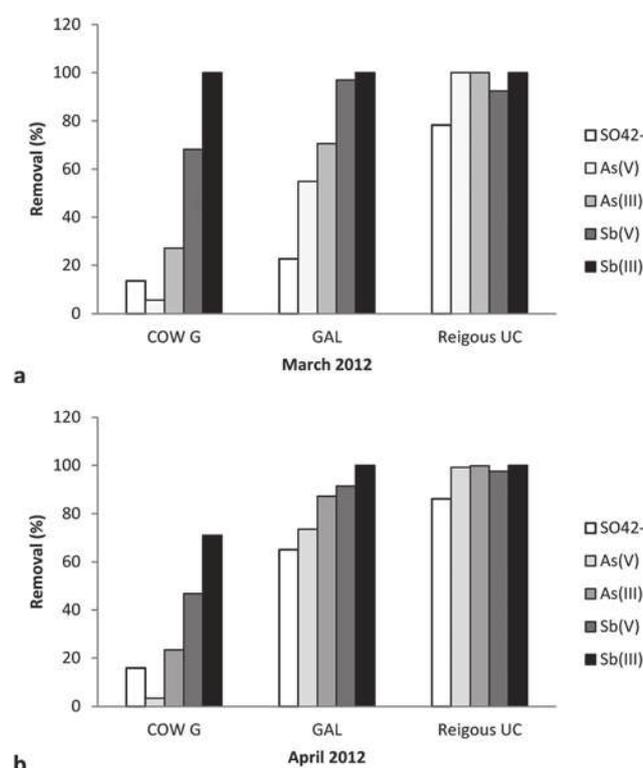
**Fig. 5** Distribution of Sb(V) (a) and Sb(III) (b) species between truly dissolved, colloidal and particulate phases at sampling stations along the Reigous-Amous-Gardon continuum on April 12, 2012. Speciation in the truly dissolved fraction and in the particulate phase was determined from direct measurement of Sb species in the ultrafiltrate and SPM extracts respectively; speciation in the colloidal phase was obtained by the difference between species concentration in the total dissolved phase (<0.22  $\mu\text{m}$ ) and their concentration in the truly dissolved phase (<10 kDa).

Fig. 5. It revealed the presence of Sb(III) and Sb(V) species both in the colloidal and in the particulate phases at stations S1, COW G and GAL. The sum of colloidal + particulate Sb(III) concentration represented 30 to 100% of total (truly dissolved + colloidal + particulate) Sb(III); for Sb(V), it represented less than 30%.

## 5 Discussion

The concentrations of Sb recorded from the long-term monitoring of the Reigous Creek hydrochemistry were of the same order of magnitude (tens to hundreds of  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) as other drainage from Pb-Zn mines.<sup>12,40</sup> Although these concentrations denoted a significant contamination of the Reigous Creek with Sb, the concentration levels downstream from the Reigous Creek input in the rivers Amous and Gardon did not reach as much as  $\sim 3 \mu\text{g L}^{-1}$  and  $0.45 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectively, the latter representing typical values for dissolved antimony in non-polluted waters. This denoted significant attenuation of Sb concentrations along the Reigous-Amous-Gardon continuum.

The decrease of Sb species concentrations at each station in the Reigous Creek relative to their concentrations at station S1 could be compared to the decrease of sulfate in March 2012 and April 2012, because this constituent is usually considered as the most conservative species in AMD (Fig. 6). Sb removal reached 45–68% for Sb(V) and 71–100% for Sb(III) at station COW G and respectively 91–97% and 100% at station GAL. Comparatively, sulfate removal reached less than 20% at station COW G and



**Fig. 6** Percent of Sb(V), Sb(III), As(V) and As(III) species removed from the aqueous phase during the course of the Reigous Creek from station S1 to stations COW G, GAL and Reigous UC, compared to percent removal of sulphate; surveys were carried out in March (a) and April (b) 2012. The lower As(V) removal at COW G reflects As(V) production through As(III) oxidation evidenced in a previous study.<sup>39</sup>

23–65% at station GAL (Fig. 6). Thus, dilution is not the only process affecting Sb concentration in the Reigous Creek; the trapping of Sb species on SPM or sediments occurs along the flowpath. Furthermore, attenuation at stations COW G and GAL appeared to be more efficient for Sb species than for As species (Fig. 6). For As(v), the removal was even less efficient than for sulfate, due to the production of As(v) resulting from As(III) oxidation evidenced in previous studies.<sup>39</sup>

Speciation analyses revealed the coexistence of both reduced Sb(III) and oxidized Sb(V) species in the Reigous Creek while Sb(V) largely predominated further downstream. Sb(III) was rarely observed in mine waters.<sup>11,13,18</sup> The high proportion of Sb(III) recorded at the source of the Reigous Creek was related to the generally suboxic conditions that characterized station S1, which was a transition zone between oxygen-depleted groundwater draining the tailings pile and the Creek water itself, opened to the atmosphere. Thus, Reigous Creek water at station S1 had not reached thermodynamic equilibrium, as evidenced by the predominance of the reduced state for other redox sensitive elements such as As and Fe (Table 1 and Fig. 4). Under such conditions, the persistence of Sb(III) species in the Reigous Creek depends on Sb(III) oxidation kinetics and on the rate of Sb(III) removal from solution through sorption or precipitation. A number of studies have investigated Sb(III) oxidation rates in waters<sup>41–45</sup> but few were dedicated specifically to mine waters.<sup>46</sup> The rate of Sb(III) oxidation by O<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was shown to be very slow in aqueous solutions.<sup>43</sup> It may be increased in the presence of Fe(III) or Mn(IV) (hydr)oxides,<sup>41,44</sup> and also in the presence of humic acids,<sup>42,45</sup> with pseudo-first-order rate constants of respectively  $k = 0.887$  per day<sup>41</sup> and  $k = 3.033 \text{ h}^{-1}$ .<sup>45</sup> In acid mine waters, Asta *et al.*<sup>46</sup> measured a rate of Sb(III) oxidation of  $0.01\text{--}0.02 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$  and suggested that Fe(III) formed from microbial oxidation may abiotically oxidize Sb(III). Comparatively, the Sb(III) removal measured in our study was much faster, with a removal rate of  $0.40 \pm 0.08 \mu\text{mol Sb(III) L}^{-1} \text{ h}^{-1}$  and a removal rate constant  $k = 6 \pm 3 \text{ h}^{-1}$ , when considering a travel time of 18 minutes from station S1 to station COW G and first order kinetics.<sup>29</sup> This suggested that Sb(III) attenuation in the Reigous Creek was most probably not mainly ascribed to the oxidation of dissolved Sb(III). The contrasted behavior of As(III), the removal of which at station COW G coincided with the production of As(V) (Fig. 6a and b) corroborated this hypothesis.

The presence of Sb(III) in the colloidal and particulate phases in the Reigous Creek demonstrates that Sb(III) was readily trapped on the solid phase during transport in Reigous Creek water. The Sb(III)-bearing phases were not strictly identified, however oversaturation relative to Sb(III) oxides and Sb(III)-Fe oxides identified in other Sb-containing AMD<sup>12</sup> suggests that these phases might form in Reigous Creek water. Sb(V) appeared to be less efficiently removed from the aqueous phase than Sb(III) since the proportion of colloidal and particulate fractions relative to the dissolved fraction was lower for Sb(V) (Fig. 5) and the dissolved Sb(III)/Sb(V) ratio decreased from upstream to downstream sites (Fig. 3). Geochemical modeling revealed oversaturation relative to Sb(V)-Fe oxide FeSbO<sub>4</sub>, which was shown to form at other mining sites.<sup>12,47</sup> Sb(V) and Sb(III) were also probably sorbed onto mixed As(III)/As(V)-Fe(III)

oxy-hydroxides<sup>28</sup> and schwertmannite<sup>29</sup> that precipitate successively along the flowpath in the Reigous Creek. Additional Sb(V) and Sb(III) sorption may also occur at the confluence between the Reigous Creek and the Amous river where Fe- and Al-rich SPM containing notably ferrihydrite precipitate upon AMD neutralization.<sup>30,48</sup> Sorption onto amorphous iron oxides<sup>12,49</sup> or schwertmannite<sup>21</sup> was shown to be involved in the natural attenuation of Sb in mine waters and Sb(III) appeared to sorb more strongly onto surfaces of Fe(III) (hydr)oxides than Sb(V).<sup>14</sup> This statement was in agreement with undetectable Sb(III) concentrations in the rivers Amous and Gardon while Sb(V) remained present. Here, the presence of a significant proportion of uncharged Sb(OH)<sub>5</sub> (up to 20% of total dissolved Sb(V)) in the Reigous Creek, related to the acid character of the water, may limit the sorption of Sb(V) to Fe precipitates, thus allowing substantial leak of Sb(V) to downstream watershed.

The efficiency of Sb(III) and Sb(V) removal through sorption on neoformed minerals or precipitation of secondary Sb solids along the Reigous-Amous-Gardon continuum appeared to change throughout time, according to the wide range of log  $K_d$  values. This probably reflects the important seasonal changes in the SPM concentration (from below 0.8 to 36 mg L<sup>-1</sup>, this study) and its Fe content (from 4 to 29% (ref. 48)) and Fe/Al ratio (from ~1 to 20 (ref. 30)), potentially able to influence Sb retention on particles.

## 6 Conclusion

The pH and oxygen concentration gradient that characterizes the Carnoulès mine waters offered a unique opportunity to investigate the redox speciation of antimony in such systems. The study revealed that Sb(III) can subsist during periods of hours in acid Reigous Creek waters, causing a distribution between Sb(V) and Sb(III) species that were at variance with thermodynamic predictions. Trapping of Sb(III) and Sb(V) on neoformed Fe minerals and precipitation of secondary Sb(III) and Sb(V) phases were the most probable causes of Sb attenuation along the Reigous-Amous-Gardon continuum, besides dilution. Further work is needed to unequivocally identify Sb-bearing secondary solid phases in SPM and sediments. Altogether, these results gave a better understanding of Sb behavior in mine waters and downstream watershed.

## Acknowledgements

This study was supported by the EC2CO-INSU program and the French National Research Agency (project number BLAN07-1\_184878). Part of the field data was acquired through OSU OREME (<http://www.oreme.univ-montp2.fr>). HPLC-ICP-MS analysis was carried out at the AETE Platform. The authors thank the reviewers for relevant comments on the previous version of the manuscript.

## Notes and references

- USEPA, *Antimony: An Environmental and Health Effects Assessment*, US Environmental Protection Agency, Office of Drinking Water, Washington, DC, 1984.

- 2 CEC (Council of the European Communities), Council Directive 76/Substances Discharged into Aquatic Environment of the Community, *Off. J. Eur. Communities: Legis.*, 1976, **129**, 23–29.
- 3 K. Van de Velde, C. Ferrari, C. Barbante, I. Moret, T. Bellomi, S. Hong and C. Boutron, *Environ. Sci. Technol.*, 1999, **33**(20), 3495–3501.
- 4 J. M. Cloy, J. G. Farmer, M. C. Graham, A. B. MacKenzie and G. T. Cook, *J. Environ. Monit.*, 2005, **7**, 1137–1147.
- 5 M. Krachler, J. Zheng, R. Koerner, C. Zdanowicz, D. Fisher and W. Shotyk, *J. Environ. Monit.*, 2005, **7**, 1169–1176.
- 6 M. Krachler and H. Emons, *Anal. Chim. Acta*, 2001, **429**, 125–133.
- 7 M. Filella, N. Belzile and Y. W. Chen, *Earth-Sci. Rev.*, 2002, **57**(1–2), 125–176.
- 8 M. Filella, N. Belzile and Y. W. Chen, *Earth-Sci. Rev.*, 2002, **59**(1–4), 265–285.
- 9 S. C. Wilson, P. V. Lockwood, P. M. Ashley and M. Tighe, *Environ. Pollut.*, 2010, **158**, 1169–1181.
- 10 P. M. Ashley, D. Craw, B. P. Graham and D. A. Chappell, *J. Geochem. Explor.*, 2003, **77**(1), 1–14.
- 11 C. Casiot, M. Ujevic, M. Munoz, J. L. Seidel and F. Elbaz-Poulichet, *Appl. Geochem.*, 2007, **22**(4), 788–798.
- 12 M. Filella, S. Philippo, N. Belzile, Y. Chen and F. Quentel, *Sci. Total Environ.*, 2009, **407**, 6205–6216.
- 13 F. Liu, C. Le, A. McKnight-Whitford, Y. Xia, F. Wu, E. Elswick, C. C. Johnson and C. Zhu, *Environ. Geochem. Health*, 2010, **32**, 401–413.
- 14 P. Thanabalasingam and W. F. Pickering, *Water, Air, Soil Pollut.*, 1990, **49**, 175–185.
- 15 H. Onishi, Antimony, in *Handbook of Geochemistry*, ed. K. H. Wedepohl, Springer-Verlag, Berlin, 1978, vol. II/4.
- 16 J. Majzlan, B. Lalinska, M. Chovan, U. Bläß, B. Brecht, J. Göttlicher, R. Steininger, K. Hug, S. Ziegler and J. Gescher, *Am. Mineral.*, 2011, **96**, 1–13.
- 17 P. Leverett, J. K. Reynolds, A. J. Roper and P. A. Williams, *Mineral. Mag.*, 2012, **76**(4), 891–902.
- 18 W. M. Mok and C. M. Wai, *Environ. Sci. Technol.*, 1990, **24**(1), 102–108.
- 19 Y. C. Sun, J. Y. Yang, Y. F. Lin, M. H. Yang and Z. B. Alfassi, *Anal. Chim. Acta*, 1993, **276**(1), 33–37.
- 20 V. J. Ritchie, A. G. Ilgen, S. H. Mueller, T. P. Trainor and R. J. Goldfarb, *Chem. Geol.*, 2013, **335**, 172–188.
- 21 M. Manaka, N. Yanase, T. Sato and K. Fukushima, *Geochem. J.*, 2007, **41**, 17–27.
- 22 R. Flakova, Z. Zenisova, O. Sracek, D. Krmar, I. Ondrejková, M. Chovan, B. Lalinska and M. Fendekova, *Environ. Earth Sci.*, 2012, **66**, 1043–1057.
- 23 E. Hiller, B. Lalinská, M. Chovan, L. Jurkovic, T. Klimko, M. Jankulár, R. Hovoric, P. Šottník, R. Flaková, Z. Zenišová and I. Ondrejková, *Appl. Geochem.*, 2012, **27**, 598–614.
- 24 A. Alkaaby, Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 1986, p. 154.
- 25 M. Leblanc, B. Achard, D. Ben Othman, J. M. Luck, J. Bertrand-Sarfati and J. C. Personné, *Appl. Geochem.*, 1996, **11**(4), 541–554.
- 26 C. Casiot, M. Leblanc, O. Bruneel, J. C. Personné, K. Koffi and F. Elbaz-Poulichet, *Aquat. Geochem.*, 2003, **9**, 273–290.
- 27 K. Koffi, M. Leblanc, H. Jourde, C. Casiot, S. Pistre, P. Gouze and F. Elbaz-Poulichet, *Mine Water Environ.*, 2003, **22**, 7–14.
- 28 G. Morin, F. Juillot, C. Casiot, O. Bruneel, J.-C. Personne, F. Elbaz-Poulichet, M. Leblanc, P. Ildefonse and G. Calas, *Environ. Sci. Technol.*, 2003, **37**(9), 1705–1712.
- 29 M. Egal, C. Casiot, G. Morin, F. Elbaz-poulichet, M. A. Cordier and O. Bruneel, *Appl. Geochem.*, 2010, **25**, 1949–1957.
- 30 C. Casiot, M. Egal, O. Bruneel, C. Bancon-Montigny, M. A. Cordier, E. Gomez, C. Aliaume and F. Elbaz-Poulichet, *Appl. Geochem.*, 2009, **24**(5), 787–799.
- 31 C. Casiot, M. Egal, O. Bruneel, N. Verma, M. Parmentier and F. Elbaz-Poulichet, *Environ. Sci. Technol.*, 2011, **45**(6), 2056–2064.
- 32 G. Samanta and D. A. Clifford, *Environ. Sci. Technol.*, 2005, **39**, 8877–8882.
- 33 J. Rodier, J. P. Broutin, P. Chambon, H. Champsaur and L. Rodi, in *L'analyse de l'eau*, Dunod, Paris, 1996, p. 1383.
- 34 M. Potin-Gautier, F. Pannier, W. Quiroz, H. Pinochet and I. de Gregori, *Anal. Chim. Acta*, 2005, **553**, 214–222.
- 35 J. Zheng, M. Ohata and N. Furuta, *Anal. Sci.*, 2000, **16**, 75–80.
- 36 J. van der Lee and L. De Windt, *CHESST Tutorial and Cookbook. Updated for version 3.0*, Users manual Nr. LHM/RD/02/13, Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau, France, 2002.
- 37 M. Filella and P. M. May, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2003, **67**(21), 4013–4031.
- 38 J. Sanchez-Espana, E. Lopez Pamo, E. Santofimia, O. Aduvire, J. Reyes and D. Baretino, *Appl. Geochem.*, 2005, **20**, 1320–1356.
- 39 C. Casiot, G. Morin, F. Juillot, O. Bruneel, J.-C. Personné, M. Leblanc, K. Duquesne, V. Bonnefoy and F. Elbaz-Poulichet, *Water Res.*, 2003, **37**(12), 2929–2936.
- 40 J. Routh and M. Ikramuddin, *Chem. Geol.*, 1996, **133**, 211–224.
- 41 N. Belzile, Y. W. Chen and Z. Wang, *Chem. Geol.*, 2001, **174**, 379–387.
- 42 J. Buschmann and L. Sigg, *Environ. Sci. Technol.*, 2004, **38**, 4535–4541.
- 43 A. K. Leuz and C. A. Johnson, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2005, **69**(5), 1165–1172.
- 44 A. K. Leuz, H. Mönch and C. A. Johnson, *Environ. Sci. Technol.*, 2006, **40**, 7277–7282.
- 45 G. Ceriotti and D. Amarasiriwardena, *Microchem. J.*, 2009, **91**(1), 85–93.
- 46 M. P. Asta, D. K. Nordstrom and R. B. McCleskey, *Appl. Geochem.*, 2012, **27**, 281–291.
- 47 S. Mitsunobu, Y. Takahashi, Y. Terada and M. Sakata, *Environ. Sci. Technol.*, 2010, **44**, 3712–3718.
- 48 C. Casiot, S. Lebrun, G. Morin, O. Bruneel, J. C. Personné and F. Elbaz-Poulichet, *Sci. Total Environ.*, 2005, **347**(1–3), 122–130.
- 49 M. Filella, *Earth-Sci. Rev.*, 2011, **107**(3–4), 325–341.

## **PARTIE B :Pré-concentration et purification de l'antimoine pour la détermination de sa composition isotopique dans des eaux de rivières impactées par d'anciennes activités minières (Article 4)**

Eléonore Resongles, Rémi Freydier, Corinne Casiot, Jérôme Viers, Jérôme Chmeleff et Françoise Elbaz-Poulichet

Article en préparation pour *Chemical Geology*

### RÉSUMÉ

Dans cette étude, une nouvelle procédure est présentée pour pré-concentrer et purifier l'antimoine à partir d'eaux naturelles en utilisant de la poudre de thiol-cellulose (TCP). Cette procédure permet l'analyse du rapport isotopique de l'antimoine par génération d'hydrures (HG) couplée à un spectromètre de masse à ionisation par plasma à couplage inductif couplé à un système de détection à multi-collection (MC-ICP-MS). Cette méthode permet de récupérer de manière quantitative l'antimoine à partir des échantillons d'eau et d'éliminer efficacement les éléments interférents de la matrice tels que les métaux et les éléments formant des hydrures. La procédure permet également de pré-concentrer l'antimoine à partir d'échantillons faiblement concentrés ; une quantité minimale de 20 ng d'antimoine est requise pour permettre la mesure isotopique.

Cette méthode a été utilisée pour isoler l'antimoine d'échantillons d'eau prélevés le long de deux hydrosystèmes impactés par d'anciennes activités minières : le bassin amont de l'Orb et le bassin versant des Gardons (SE, France). Le rapport isotopique de l'antimoine a été déterminé par HG-MC-ICP-MS et la reproductibilité externe sur la mesure de  $\epsilon^{123}\text{Sb}$  calculée pour la solution standard et une eau de référence certifiée est de 0,6 unités  $\epsilon$  ( $2\sigma$ ).

Des variations significatives de composition isotopique ont été mises en évidence dans les eaux de surface de l'Orb amont ( $-0,6 \leq \epsilon^{123}\text{Sb} \leq +1,1$ ) et du bassin versant des Gardons ( $+2,7 \leq \epsilon^{123}\text{Sb} \leq +8,3$ ). En particulier, les différents cours d'eau qui drainent d'anciens sites miniers exploités pour Sb ou Pb-Zn présentent des signatures isotopiques contrastées. Ces résultats démontrent que la composition isotopique de l'antimoine pourrait être un outil efficace pour tracer les sources de pollution et/ou les processus géochimiques dans les eaux de surface

## **A thiol-cellulose powder procedure for the preconcentration of antimony from river waters affected by ancient mining activity and subsequent Sb isotopic composition determination**

Eléonore Resongles<sup>a</sup>, Rémi Freydier<sup>a</sup>, Corinne Casiot<sup>a</sup>, Jérôme Viers<sup>b</sup>, Jérôme Chmeleff<sup>b</sup> and Françoise Elbaz-Poulichet<sup>a</sup>

<sup>a</sup>HydroSciences UMR 5569, CNRS, Universités Montpellier I & II, IRD, Place Eugène Bataillon, CC MSE, 34095 Montpellier Cedex 5, France

<sup>b</sup>Géosciences Environnement Toulouse UMR 5563, Université Paul Sabatier, CNRS, IRD, 14 Avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France

### ABSTRACT

In this study, we report a new procedure to preconcentrate and purify Sb from natural waters using thiol-cellulose powder (TCP) which is suitable for subsequent Sb isotopic ratio measurement by hydride generation (HG) coupled to multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometer (MC-ICP-MS). The method allowed to quantitatively recover Sb from water samples and to efficiently remove matrix interfering elements such as metals and hydride-forming elements. This procedure enabled to preconcentrate Sb from low concentrated samples with a minimal amount of Sb required for isotopic measurement of 20 ng.

Using this method, Sb was isolated from natural water samples collected along two hydrosystems impacted by historical mining activities, the upper Orb River and the Gardon River watershed (SE, France). Sb isotopic ratio was determined by HG-MC-ICP-MS and external reproducibility for  $\epsilon^{123}\text{Sb}$  measurements of the standard solution and certified reference freshwater sample was 0.6  $\epsilon$  units ( $2\sigma$ ).

Significant isotopic variations were evidenced in surface waters from the upper Orb River ( $-0.6 \leq \epsilon^{123}\text{Sb} \leq +1.1$ ) and from the Gardon River watershed ( $+2.7 \leq \epsilon^{123}\text{Sb} \leq +8.3$ ). In particular, streams that drained different former mining sites exploited for Sb or Pb-Zn exhibited contrasted isotopic signature. These results demonstrated that Sb isotopic composition could be useful to track pollution sources and/or geochemical processes in surface waters.

## 1. Introduction

Human activities have induced important changes in metal and metalloid cycles. Among these elements, antimony (Sb) is of great concern: its anthropogenic fluxes largely exceed Earth's surface natural fluxes, mining being the major factor (> 90%) of anthropogenic influence (Klee and Graedel 2004; Sen and Peucker-Ehrenbrink 2012). As a consequence of Sb mining, smelting, industrial processing and waste disposal, severe contamination with Sb have been reported in many environmental compartments such as in atmospheric aerosols, estuaries, peat bogs, rivers and soils (Byrd 1990; Shotyk et al. 1996, 2005; Filella et al. 2002; Cloy et al. 2005; He et al. 2012; Hiller et al. 2012). Freshwater systems are particularly affected by Sb contamination as reflected by the classification of Sb since three decades among pollutants of priority interest in waters by the Environmental Protection Agency of the United States and the European Union (USEPA 1984; CEC 1976). Sb enters naturally in freshwater systems through rock weathering and soil leaching; dissolved Sb concentration ranged generally from few  $\text{ng.L}^{-1}$  to less than  $1 \mu\text{g.L}^{-1}$  in uncontaminated freshwater systems (Filella et al. 2002). However, it can reach hundreds  $\mu\text{g.L}^{-1}$  in polluted rivers, especially closed to current or former mining sites and smelters (Filella et al. 2002, 2009; Casiot et al. 2007; Liu et al. 2010; Wang et al. 2011; Asaoka et al. 2012; He et al. 2012; Hiller et al. 2012; Resongles et al. 2013). In this context, Sb sources and behavior need to be understood to predict the potential mobility, bioavailability and toxicity of Sb in aquatic environments and to initiate relevant remediation plan in mining-affected hydrosystems. In this sense, the geochemistry of Sb stable isotopes could be a powerful tool to elucidate sources and/or biogeochemical processes in hydrosystems as it was already demonstrated for other metal contaminants such as Cu, Hg and Zn (e.g. Weiss et al. 2008; Borrok et al. 2009; Foucher et al. 2009; Kimball et al. 2009).

Sb has two stable isotopes,  $^{121}\text{Sb}$  and  $^{123}\text{Sb}$  with average abundances of 57.213% and 42.787% (Chang et al. 1993). To date, few studies have investigated Sb isotopic system (Rouxel et al. 2003; Asaoka et al. 2011; Tanimizu et al. 2011; Lobo et al. 2012, 2013, 2014) and very little information is available on Sb isotopic composition in river waters (Asaoka et al. 2011; Tanimizu et al. 2011). Most of the studies on Sb isotopes have reported the use of thiol-cotton fiber (TCF) for the preconcentration and separation of Sb from natural samples prior to its isotopic analysis (Rouxel et al. 2003; Asaoka et al. 2011; Tanimizu et al. 2011). More recently, Elwaer and Hintelmann (2008) have used thiol-cellulose powder (TCP) for the

preconcentration and purification of selenium from natural waters in order to determine Se isotopic composition; this size-calibrated material appeared to offer a better reproducibility than TCF.

The objective of the study was to investigate Sb isotopic composition in surface waters from two hydrosystems impacted by former mining sites, the upper Orb River and the Gardon River watershed and to evaluate the possible use of Sb isotopes to investigate sources and/or geochemical processes in these hydrosystems. For this, a method of Sb preconcentration and purification from natural waters using thiol-cellulose powder (TCP) was developed. The procedure was modified from previous works of Rouxel et al. (2003) and Asaoka et al. (2011). Several tests were carried out to check the reproducibility of the procedure yield, its capacity to preconcentrate Sb from low concentrated waters and to eliminate interfering elements. Isotopic measurement was performed using MC-ICP-MS coupled to hydride generation as sample introduction system. Finally, Sb isotopic composition was determined in mining-affected waters and results were discussed on the basis of knowledge about sources and geochemical processes which affect Sb in the studied hydrosystems.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Materials and reagents

Sample processing was carried out in a class 10,000 clean lab equipped with a class 100 laminar-flow clean bench. Milli-Q water (resistivity >18.2 M $\Omega$ , Q-POP Element system, Millipore) was used for all experiments and reagent preparations. All materials (e.g. sample bottles, test tubes, centrifuge tubes, columns, pipette tips,...) were washed before use in a bath of 20% HCl of analytical grade for 48 h and rinsed three times with Milli-Q water.

Sb preconcentration and purification procedure was performed using 10 mL polypropylene columns (active length 4 cm, diameter 0.8 cm, Bio-Rad) and a vacuum manifold (model 57044 Visiprep-DL 12, Supelco) which allows processing 12 samples simultaneously and controlling the flow rate.

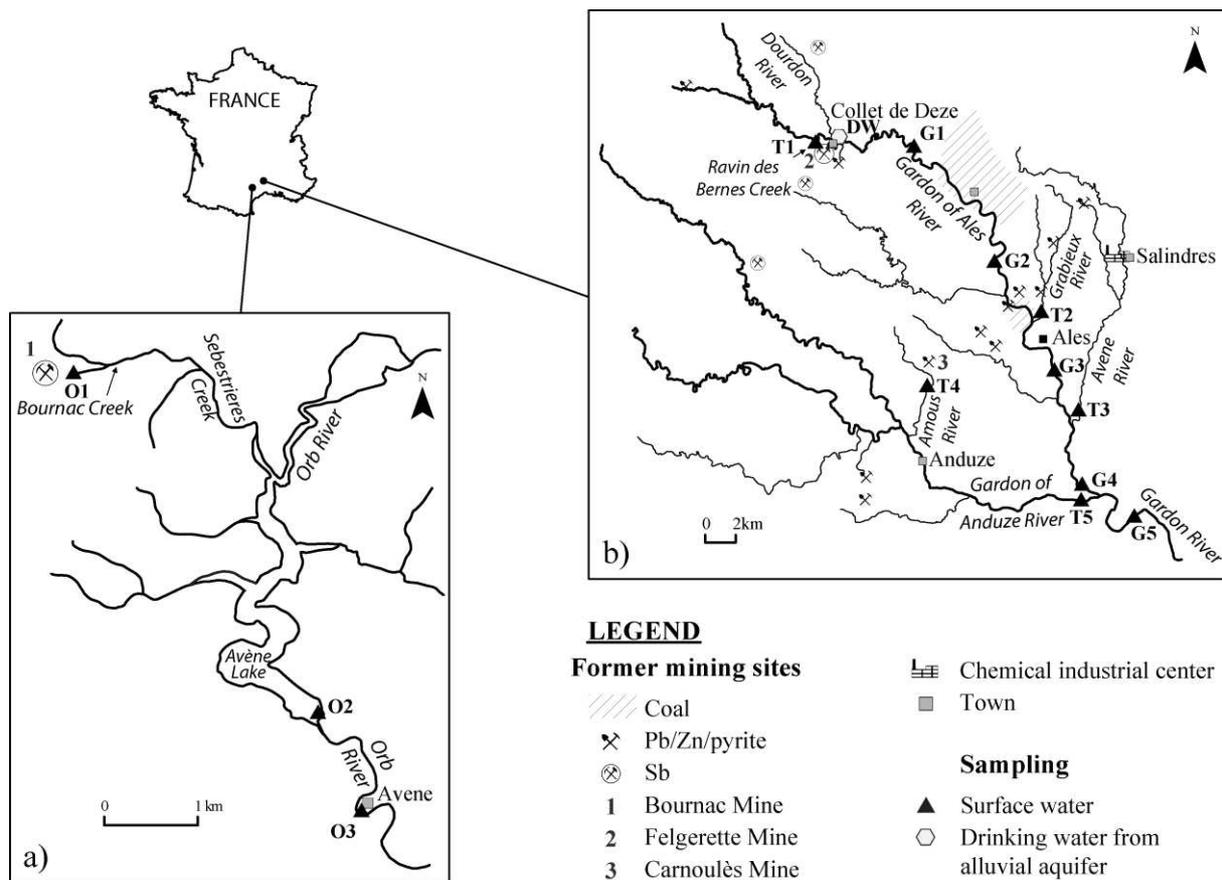
For the preparation of thiol-cellulose powder, 20  $\mu$ m microcrystalline cellulose powder was used (Sigma-Aldrich), it was modified using thioglycolic acid (98%, Sigma-Aldrich), analytical grade acetic anhydride (98%, Chem-Lab), analytical grade acetic acid (99-100%, Chem-Lab) and analytical grade sulfuric acid (95-98%, Merck). Suprapur 30% HCl (Merck) was used for eluent and experimental solution preparation and for water sample acidification. A solution containing a mixture of analytical grade ascorbic acid (Sigma-Aldrich) and suprapur potassium iodide (Merck) was prepared daily; it was used for the reduction of Sb(V) in experimental solutions and in natural water samples. Hydride generation reagent was daily prepared by mixing 1% (w/v) sodium borohydride and 0.05% (w/v) sodium hydroxide (both 99.99% trace metal basis, Sigma-Aldrich). Single element standard solutions (As, Ge, Sb, Se, Sn, Te) at 1000  $\mu$ g.mL<sup>-1</sup> used for experiments and in-house isotopic standard were purchased from SCP Science.

### 2.2. Study sites and water sampling

Natural water samples were collected along two rivers located in the south-eastern flank of the French Massif Central Mountains. The area has been mined for metals (Pb, Zn, Ag) and antimony for centuries, until mid-XX<sup>th</sup>. This ancient mining activity left tens of abandoned extraction and ore processing sites that still contaminate surface waters with metals and metalloids. Among these elements, antimony is of great concern in the area; Sb concentration in surface waters exceeds ten to hundreds times usual freshwater values in small rivers

downstream the Sb mine of Bournac (Casiot et al. 2007), the Pb-Zn mine of Carnoulès (Resongles et al. 2013) and along the upper Gardon of Ales River watershed where both Sb and Pb-Zn have been mined (Resongles et al., in prep.). In this latest area, there are aquifers supplying small villages that occasionally exceed drinking water standards ( $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) (ARS website).

Surface water samples were collected at 3 stations along the upper Orb River (Figure 1a) and at 10 stations throughout the Gardon River watershed (Figure 1b).



**Figure 1: Sampling location a) in the upper Orb River and b) in the Gardon River watershed, Tx represents the stations on tributaries and Gx represents stations on the main stream of the Gardon River (note that the Gardon of Anduze River is considered in this study as a tributary of the Gardon of Ales River despite its most important hydrologic contribution)**

The upper Orb River drains the former Sb mine of Bournac where ~600 t of Sb were extracted between 1908 and 1920 (Munoz and Shepherd 1987). The Bournac Creek (O1) drains the mineralized area and flows next to a tailing heap; dissolved Sb concentration as high as  $32 \mu\text{g.L}^{-1}$  has been measured (Casiot et al. 2007). The Avene Lake (O2) located on the course of the Orb River (O3) receives waters from the Bournac Creek.

The Gardon River watershed drains numerous former mining sites including an important Sb mine (Felgerette) as well as coal, pyrite and Pb/Zn mines (Figure 1b). At the Felgerette mine, 2570 t of Sb were extracted between 1906 and 1948 leaving 38 000 t of mining residues (BRGM, SIG Mines website). Stations T1 to T4 corresponded to tributaries impacted by old mining activities, some of them also drain urban area (T2) or industrial area (T3). The Ravin des Bernes Creek (T1), the Grabieux River (T2) and the Avene River (T3) join the Gardon of Ales River (G1 to G4) while the Amous River (T3) join the Gardon of Anduze River (T5). The station G5 is situated downstream from the confluence between the Gardon of Ales and Anduze Rivers.

Additionally, a sample of tap water was collected at the Collet de Deze village on the Gardon River watershed (DW, Figure 1b). This drinking water originates from the alluvial aquifer of the Dourdon and the Gardon of Ales Rivers and exhibited relatively high Sb concentrations (between 2010 and 2012: up to  $8.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  with an average of  $2.8 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $n=13$ , ARS website).

Water samples for Sb and trace element concentration determination and Sb isotopic analyzes were collected in 2 L HDPE bottles and filtered back to the laboratory through  $0.22 \mu\text{m}$  membranes (Millipore) fitted on polycarbonate filter holders (Sartorius). Filtered samples were stored in other 2 L HDPE bottles, acidified to 1‰ with suprapur 14.5 N  $\text{HNO}_3$  (Merck) and kept at  $4^\circ\text{C}$ .

Because both the sample matrix and some trace elements may influence the purification step, major and trace elements were measured in the water samples. Water characterization methodology and results are presented in Supplementary Information.

### 2.3. Preparation of thiol-cellulose powder

Thiol-cellulose powder (TCP) was prepared using the procedure described by Rouxel et al. (2003) for thiol-cotton fiber (TCF). Thioglycollic acid (62.6 mL), acetic anhydride (34.7 mL), acetic acid (16.5 mL) and sulfuric acid (0.137 mL) were mixed successively in a 500 mL PTFE wide mouth bottle and the mixture was homogenized and allowed to cool to room temperature. Then, 10 g of cellulose powder was added and after gently stirring, the bottle was closed and left for 4 days in a water bath at  $40^\circ\text{C}$  with daily stirring. Finally, the acid mixture was removed and the TCP was washed 10-times with Milli-Q water by centrifuging (20 rpm for 5 min) and removing the supernatant between each rinse. The TCP was

transferred in a clean box and dried at room temperature under a laminar-flow clean bench for 2 days. TCP was stored at room temperature ( $\sim 20$  °C) in a sealed opaque box.

#### 2.4. Sb preconcentration and purification procedure

Experimental solutions and natural water samples were brought to 0.5 N HCl, then Sb(V) was reduced into Sb(III) by adding a suitable amount of 10% (w/v) KI-ascorbic acid solution to obtain a final concentration in sample of 0.5% (w/v). This reduction step is required to ensure a total adsorption of Sb on TCP due to the low adsorption rate previously observed for Sb(V) on TCF (Yu et al. 1983). Furthermore, Rouxel et al. (2003) have demonstrated that an important isotopic fractionation occurred during the reduction of Sb(V) using a KI-ascorbic acid mixture; it is therefore critical to achieve complete Sb(V) reduction. Consequently, the reduction time was fixed at 3h since it has been shown that 98% of Sb(V) is reduced after this delay under our operating conditions (Asaoka et al. 2011).

Sb preconcentration and purification procedure (hereafter referred to TCP procedure) was optimized for natural water samples using TCP following the works of Rouxel et al. (2003); Asaoka et al. (2011): this optimized procedure is summarized in Table 1. Columns were set up on a vacuum manifold and filled with 0.7 mL of TCP. The flow rate was fixed at  $1.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  during the whole procedure and a special care was taken to ensure that TCP never drought. Firstly, TCP was washed with 25mL of Milli-Q water and conditioned with 25 mL of 0.5 N HCl. Then, sample was loaded on TCP: from 20 to 1200 ng of Sb were processed, the influence of Sb amount and water volume will be discussed below (§3.1.b). Sb and other elements which exhibit high adsorption capability in 0.5 N HCl medium (e.g. Sn, Hg, As, Te, Se,...) are retained on TCP while major ions and metals are expected to pass through the column (Yu et al. 2001, 2002). Then, TCP was washed successively with 5 mL of 0.5 N HCl and 6 mL of 2.5 N HCl to remove respectively residual matrix elements and Sn (Asaoka et al. 2011). After the second wash, remnant liquid was purged out from the TCP column. TCP was transferred into a 15 mL centrifugation tube by blowing with a clean gas ( $\text{N}_2$ ) at the bottom of the column. Sb was eluted from TCP by repeating three times the following extraction procedure : 3 mL of 6 N HCl was added to TCP, the sample was sonicated for 15 min and subsequently centrifuged at 40 rpm for 20 min and the supernatant was recovered in a 15 mL polypropylene centrifugation tube. Supernatants recovered at each step were combined in the same centrifugation tube. Finally, sample was centrifuged at 45 rpm for 30 min to remove possible cellulose particles and the final extract ( $\sim 9$  mL) was

retrieved in a polypropylene test tube and stored at 4 °C until analysis. During TCP procedure development, all fractions were collected i.e. solution after its loading on the TCP column (fraction A), wash solutions (fraction B and C) and final extract (fraction D); they were stored at 4 °C until Sb and interferent analysis.

**Table 1 : Preconcentration and purification procedure**

Step	Volume (mL)	Medium	Recovered fraction
1. TCP loading on column	0.7	/	/
2. Cleaning	25	Milli-Q water	/
3. Conditioning	25	0.5 N HCl	/
4. Sample loading	10-500	0.5 N HCl, 0.5 % (w/v) KI-ascorbic acid	A
5. Washing	5	0.5 N HCl	B
6. Washing (purge out the remnant liquid from TCP column at the end of this step)	6	2.5 N HCl	C
7. Transfer of the TCP in a centrifuge tube	/	/	/
8. Sb elution (extraction step repeated three times)	3 x 3 mL	6 N HCl Ultrasonication for 15min, centrifugation at 40 rpm for 20 min, recovering of supernatant	D

## 2.5. Analysis

### *2.5.a. Determination of Sb recovery from preconcentration and purification procedure*

During the TCP procedure development, Sb recovery was quantified in the fractions collected at each step of the procedure (fraction A, B and C) and in the final extract (fraction D) in order to check efficiency and reproducibility of the procedure. In addition, procedure yield was systematically controlled in pre-concentrated and purified samples before Sb isotopic analysis. For this purpose, continuous flow hydride generation (HGX-200 system, CETAC Technologies) was used coupled with ICP-MS (XSeries II, Thermo Scientific) because it allows to enhance signal sensitivity and to determine Sb concentration even at low levels in high HCl concentration.

An aliquot of fraction A, B, C and D samples were brought to HCl 3N and a 10% (w/v) KI-ascorbic acid solution was added to obtain a final concentration of 0.5% (w/v), at least 3h before analysis to reduce Sb(V) into Sb(III). This reduction step is required before analysis because hydride generation (HG) is selective for Sb(III) species; Sb(V) species forming hydrides only slowly (Kumar and Riyazuddin 2010). The reagent used for hydride generation

was a solution of 1% (w/v) NaBH<sub>4</sub> stabilized in 0.05% (w/v) NaOH and filtered before use through 0.45 µm PTFE membrane fitted on a clean polycarbonate filter holders (Sartorius).

Operating conditions of HG system are detailed in Table 2. A micro peristaltic pump (model MP<sup>2</sup>, Elemental Scientific) was used for delivering the sample and the reducing agent into the HG system. A mixing coil enhances hydride formation and an Ar inlet allows driving hydrides in a gas-liquid separator. A second peristaltic pump (model Minipuls, Gilson) was used to drain the liquid waste out of the HG system. After the gas-liquid separator, a PTFE 1 µm membrane prevents the entry of aerosols in ICP-MS torch and a second Ar inlet transported hydrides to ICP-MS.

**Table 2 : Instrumental settings and data acquisition parameters for the determination of total trace element concentrations by ICP-MS, Sb concentrations by HG-ICP-MS and Sb isotopic measurement by HG-MC-ICP-MS**

<b>Instrument settings</b>	ICP-MS	HG-ICP-MS	HG-MC-ICP-MS	
Intrument	XSeries 2, Thermo Scientific	XSeries 2, Thermo Scientific	Neptune, Thermo Scientific	
RF Power (W)	1400	1400	1290	
Gas flow rate (L.min <sup>-1</sup> )				
Cooling	13.0	13.0	15.1	
Auxiliary	0.7	0.7	0.9	
Sample	0.85	/	/	
Sample flow rate (mL.min <sup>-1</sup> )	0.4	/	/	
<b>Data acquisition parameters</b>				
Wash time (s)	60	60	120	
Uptake time (s)	90	90	100	
Number of blocks	3	3	3	
Number of cycles per block	20	20	10	
Dwell time (ms)	20	20	/	
Integration time per cycle (s)	/	/	8	
<b>Hydride generation parameters</b>				
System	/	HGX-200 system, CETAC Technologies		
Reagent medium				
Reducing agent	/	NaBH <sub>4</sub> 1 % w/v in NaOH 0.05% w/v		
Sample	/	HCl 3N		
Reagent flow rate (mL.min <sup>-1</sup> )				
Reducing agent	/	1.0	1.0	
Sample	/	0.25	0.25	
Gas flow rate (L.min <sup>-1</sup> )				
Sample gas (Ar inlet 1)	/	0.4	0.5	
Add gas (Ar inlet 2)	/	0.65	0.6	
<b>MC-ICP-MS cup configuration</b>				
C	H1	H2	H3	H4
<sup>120</sup> Sn	<sup>121</sup> Sb	<sup>122</sup> Sn	<sup>123</sup> Sb	<sup>126</sup> Te

ICP-MS settings are shown in Table 2. External calibration was performed and certified reference freshwaters from the National Institute of Standards and Technology (NIST SRM 1643e) and the Canadian National Research Council (CNRC SLRS-5) were regularly analyzed to check analytical accuracy. Measured Sb concentration was within 5% of the certified values and analytical error (relative standard deviation) was better than 5% for concentrations ten times higher than the detection limit (DL = 0.01  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

#### *2.5.b. Determination of trace element concentrations*

Trace element concentrations in natural water samples and interfering element concentrations in fractions collected at each step of the TCP procedure (fractions A, B, C and D) were determined using an ICP-MS equipped with a collision cell technology (CCT) which allow to remove polyatomic interferences (XSeries II, Thermo Scientific). Water samples were analyzed in 2.5%  $\text{HNO}_3$  medium without dilution except for samples collected close to mining sites. TCP procedure samples were analyzed in 1.8%  $\text{HCl}$  medium after an adequate dilution. Quantitative analyses were performed using external calibration with In as an internal standard to correct for instrumental drift and possible matrix effects. Certified reference freshwaters (NIST SRM 1643e and CNRC SLRS-5) were prepared in the same medium as samples and used to check analytical accuracy and precision. Measured concentrations were within 10% of the certified values and analytical error (relative standard deviation) was better than 5% for concentrations ten times higher than the detection limits.

#### *2.5.c. Isotope ratio measurement (HG-MC-ICP-MS)*

For Sb isotopic analysis, final extracts of the TCP procedure (fraction D) were brought to  $\text{HCl}$  3N with Milli-Q water and an appropriate dilution was performed to obtain a final Sb concentration of 1  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . A 10% (w/v) KI-ascorbic acid solution was added to brought sample at a concentration of 0.5% (w/v) at least 3h before analysis for Sb reduction (see details in §2.5.a).

Sb isotopic analysis were performed using a multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometer (MC-ICP-MS, Neptune, Thermo Scientific) at the GET laboratory (Toulouse, France). The hydride generation system described above (§2.5.a) was used as sample introduction system and coupled to the MC-ICP-MS as previously mentioned for Se (Rouxel et al. 2002; Elwaer and Hintelmann 2008) and Sb (Rouxel et al. 2003) isotopic analysis. Operating conditions for HG system are detailed in Table 2; gas flow rates of the

two Ar inlets in HG system were adjusted daily to improve sensitivity and signal stability. HG-MC-ICP-MS settings are presented in Table 2.

Sb isotopes ( $^{121}\text{Sb}$  and  $^{123}\text{Sb}$ ), two Sn isotopes ( $^{120}\text{Sn}$  and  $^{122}\text{Sn}$ ) and one Te isotope ( $^{126}\text{Te}$ ) were monitored simultaneously (Table 2).  $^{126}\text{Te}$  signal was measured to correct the potential isobaric interference of  $^{123}\text{Te}$  on  $^{123}\text{Sb}$ . Although Sn was quantitatively removed during TCP procedure, a signal of  $\sim 150$  mV on  $^{120}\text{Sn}$  isotope was detected for both blanks and samples. This Sn contamination is probably originating from the reducing agent used for HG as reported by Rouxel et al. (2003). However, it did not appear to interfere with Sb isotopic analysis (Rouxel et al. 2003). A wash time of 2 min with 3N HCl was sufficient to lower the signal value to background level between each analysis. Blanks were regularly analyzed (every 7 samples) and represented less than 1.5% of the Sb signal measured in samples. Blank values were subtracted from the  $^{121}\text{Sb}$  and  $^{123}\text{Sb}$  signal measurements of both samples and standards. The internal error on  $^{123}\text{Sb}/^{121}\text{Sb}$  ratio measurement was about 0.015% (relative standard deviation).

Each sample was analyzed three times and was bracketed with an in-house Sb standard solution prepared at the same concentration as samples ( $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ ). Sb isotopic results are expressed in  $\epsilon^{123}\text{Sb}$  notation defined as the deviation between  $^{123}\text{Sb}/^{121}\text{Sb}$  ratio in sample and the average of  $^{123}\text{Sb}/^{121}\text{Sb}$  ratios of the bracketing standards (Equation 1).

$$\epsilon^{123}\text{Sb} = \left( \frac{(^{123}\text{Sb}/^{121}\text{Sb})_{\text{sample}}}{(^{123}\text{Sb}/^{121}\text{Sb})_{\text{standard average}}} - 1 \right) \times 10,000 \quad \text{Eq. 1}$$

### 3. Experimental results

#### 3.1. TCP procedure development

##### 3.1.a. Optimization of Sb elution step

The simple transposition of the thiol-cotton procedure used by Asaoka et al. (2011) to thiol-cellulose powder material failed in recovering the whole Sb content of selected freshwater samples. This was attributed to an incomplete elution of Sb from TCP using on-column elution with two 5 mL successive elution of 6 N HCl at  $1.0 \text{ mL.min}^{-1}$ . Sb recovery in final extract was only of  $30 \pm 5\%$  ( $n=3$ ). Therefore, a batch procedure was used to improve the elution of Sb from TCP. Sb-loaded TCP was mixed with 3 mL of 6 N HCl, the mixture

was placed for 15 min in an ultrasonic bath and finally, the supernatant was collected after centrifugation (detailed in §2.4). The number of elutions required for a complete desorption of Sb from TCP was investigated. Four elutions were successively performed and collected separately. Sb concentration was determined in each isolated extract: Sb recovery was respectively  $64 \pm 9\%$ ,  $25 \pm 6\%$ ,  $7 \pm 2\%$  and  $2 \pm 1\%$  (Figure 2). Three elution steps were sufficient to achieve a quantitative recovery of Sb ( $96 \pm 2\%$ ,  $n=3$ ), the fourth extraction only slightly improved the procedure yield. Therefore, Sb was recovered by eluting TCP three times using 3 mL of 6N HCl followed by ultrasound treatment.

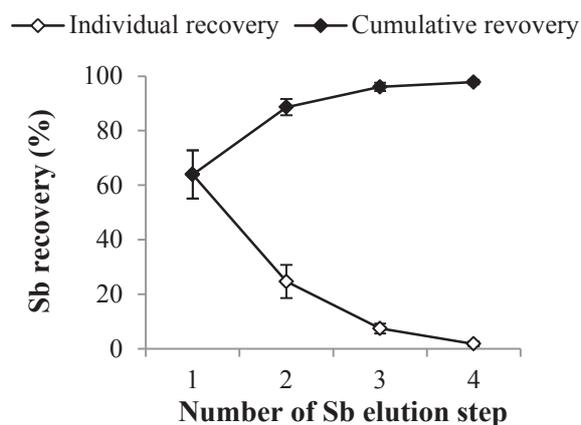


Figure 2: Effect of the number of Sb elution step on procedure yield ( $n=3$ )

Furthermore, procedural blanks were performed to ensure that no Sb contamination occurred during the entire TCP procedure. Results showed that the amount of Sb in blank samples was lower than 0.15 ng ( $n=4$ ). Considering that a minimal amount of 20 ng of Sb has to be preconcentrated on TCP column to allow subsequent isotopic analysis, procedural blank contribution represented less than 1% of total Sb.

### 3.1.b. Effect of water volume

Sb is usually found at low concentrations in natural waters (Filella et al. 2002), consequently, Sb preconcentration from water samples is required before Sb isotopic analysis. Significant water volumes may need to be loaded on TCP column to obtain a sufficient amount of Sb in final extract ( $\geq 20$  ng) to allow isotopic analysis. Therefore, the effect of processed water volume on procedure yield was tested by preconcentrating various volumes (10, 50, 100, 200 and 500 mL) of a river water representative of the average composition of our samples (water sampled at the G4 station, Figure 1). Each water volume tested was processed in triplicate following the procedure described in section 2.4.

**Table 3: Procedure yield of the TCP procedure according to the water volume loaded on TCP column**

Processed water volume (mL)	Amount of Sb load on TCP (ng)	Procedure yield (%) (n=3)
10	24	97 ± 1
50	120	97 ± 3
100	240	98 ± 4
200	480	101 ± 6
500	1200	100 ± 4

Whatever the processed water volume, procedure yield was close to 100%, (average of  $99 \pm 2\%$ , Table 3). Therefore, the TCP procedure appeared to be reliable and efficient to preconcentrate Sb from various water volumes, at least up to 0.5 L. This test also demonstrated that small amount of Sb (~20 ng) can be quantitatively recovered from TCP and that at least up to 1200 ng of Sb can be treated with this method.

### 3.1.c. Separation of Sb from interfering elements

Sb isotopic measurement using HG-MC-ICP-MS can be disturbed by the presence of metals in solution (e.g. Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn) and other hydride-forming elements (e.g. As, Ge, Se, Sn, Te). These elements can inhibit the formation of stibine ( $\text{SbH}_3$ ) and/or can lead to matrix effect during analysis (Yu et al. 1983; Kumar and Riyazuddin 2010; Henden et al. 2011). Although, Rouxel et al. (2003) have not observe matrix effect during the isotopic measurement of Sb by HG-MC-ICP-MS in the presence of As, Ge and Sn (for Ge/Sb ratio of 10; As/Sb and Sn/Sb ratios of 100), the ability of the procedure to remove metals and other hydride-forming elements was examined in order to ensure that the procedure can be adapted to a large range of water samples.

To investigate the elimination of interfering elements during the TCP procedure, 10 mL of the certified water NIST SRM 1643e and 10 mL of an experimental solution spiked with As, Ge, Sb, Se, Sn and Te at  $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  were processed in triplicate following the TCP procedure described in section 2.4. During this experiment, all fractions (A, B, C and D) were collected and analyzed for Sb and interferent concentrations. Metals (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb and Zn) and Ge were recovered in the solution after loading on TCP column (fraction A), these elements passed through the TCP column as expected (Yu et al. 2001; Elwaer and Hintelmann 2008) while As, Sb, Se, Sn and Te were quantitatively adsorbed on TCP ( $> 98\%$ , Table 4). Cd, Cu and Ge were partially adsorbed on TCP (respectively 19%, 46% and 21%), intermediate washes allowed to completely removing these elements from TCP. Sn was almost completely retrieved in the fraction C ( $94 \pm 1\%$ ) as observed by Asaoka et al. (2011).

Finally, Sb was quantitatively recovered in the final extract (fraction D) while other elements were not detectable (As, Cd, Co, Fe, Pb, Zn) or quantitatively separated ( $\leq 2\%$  of initial Cr, Cu, Ge, Ni, Sn, Te and 4% of Se).

**Table 4: Recovery of Sb and interfering elements in fractions A, B, C and D collected at each step of the TCP procedure (n=3)**

Element	Initial concentration of sample ( $\mu\text{g/L}$ )	Recovered in solution after loading Fraction A (%)	Recovered in the first wash Fraction B (%)	Recovered in the second wash Fraction C (%)	Recovered in final extract Fraction D (%)
<u>Certified water SRM 1643e (n=3)</u>					
Cd	6.6	81 $\pm$ 5	7 $\pm$ 3	0.5 $\pm$ 0.5	<0.02 <sup>a</sup>
Co	27	93 $\pm$ 0.3	3 $\pm$ 0.5	<0.01 <sup>a</sup>	<0.01 <sup>a</sup>
Cr	20	98 $\pm$ 3	3 $\pm$ 0.5	1 $\pm$ 0.5	2 $\pm$ 0.1
Cu	23	54 $\pm$ 1	32 $\pm$ 1	6 $\pm$ 2	1 $\pm$ 0.8
Fe	98	103 $\pm$ 3	<0.9 <sup>a</sup>	<0.2 <sup>a</sup>	<0.3 <sup>a</sup>
Ni	62	91 $\pm$ 1	3 $\pm$ 0.2	0.3 $\pm$ 0.1	0.5 $\pm$ 0.1
Pb	20	101 $\pm$ 1	4 $\pm$ 0.4	<0.05 <sup>a</sup>	<0.2 <sup>a</sup>
Sb	58	0.9 $\pm$ 0.4	<0.1 <sup>a</sup>	<0.01 <sup>a</sup>	97 $\pm$ 1
Zn	79	89 $\pm$ 7	<0.4 <sup>a</sup>	<0.1 <sup>a</sup>	<5 <sup>a</sup>
<u>Experimental solution (n=3)</u>					
As	50	<2 <sup>a</sup>	<1 <sup>a</sup>	<1 <sup>a</sup>	<2 <sup>a</sup>
Ge	48	79 $\pm$ 1	7 $\pm$ 0.6	0.6 $\pm$ 0.01	2 $\pm$ 0.1
Sb	50	<2 <sup>a</sup>	<2 <sup>a</sup>	<1 <sup>a</sup>	95 $\pm$ 1
Se	50	<1 <sup>a</sup>	<0.6 <sup>a</sup>	<0.5 <sup>a</sup>	4 $\pm$ 0.3
Sn	53	<2 <sup>a</sup>	<0.3 <sup>a</sup>	94 $\pm$ 1	2 $\pm$ 0.5
Te	49	2 $\pm$ 0.4	0.8 $\pm$ 0.3	0.2 $\pm$ 0.01	2 $\pm$ 0.1

<sup>a</sup>Measured concentration below the detection limit value

### 3.2. Analytical uncertainty of isotopic measurement

In order to check that the TCP procedure do not induce isotopic fractionation and to assess analytical accuracy, Sb isotopic analyses were performed on in-house isotopic Sb standard solution treated with TCP procedure. Sb recovery in the final extract was 94  $\pm$  1% (n=3, 1 $\sigma$ ) and  $\epsilon^{123}\text{Sb}$  was 0.0  $\pm$  0.3 (n=10, 1 $\sigma$ ). The certified standard water NIST SRM 1643e preconcentrated and purified using TCP procedure was also regularly analyzed during analytical session, it was found at  $\epsilon^{123}\text{Sb} = 1.6 \pm 0.3$  (n=14, 1 $\sigma$ ). Therefore, the external reproducibility obtained for NIST 1643e water was used for all the isotopic results presented in this study: 2 $\sigma$  = 0.6  $\epsilon$  units.

#### 4. Application to natural water samples

The optimized TCP procedure was used to preconcentrate and purify Sb from surface waters collected throughout the Gardon River watershed and the upper Orb River, and from tap water sampled at the Collet de Deze village. These waters were differently affected by Sb contamination with dissolved concentrations ranging from 0.4 to 87.4  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . The entire dataset of water sample characterization (physico-chemical parameters, major and trace element concentrations) is given in Supplementary Information (SI, Table 1). Sb was quantitatively recovered after applying TCP procedure, the procedure yield was  $96 \pm 3\%$  allowing Sb isotopic analyzes. Moreover, potentially interfering elements that were initially found in water samples (SI, Table 1) were undetectable (Cd, Co, Ge, Pb, Se) or eliminated over 95% (As, Cu, Fe, Ni, Zn) in purified samples.

Sb isotopic composition ( $\epsilon^{123}\text{Sb}$ ) of studied surface waters ranged from -0.6 to 8.3  $\epsilon$  units (Table 5). Comparison with other studies is limited because no international Sb isotopic standard is available. Nevertheless, the range of  $\epsilon^{123}\text{Sb}$  values observed in this study was comparable to that reported by Lobo et al. (2012) for stibnite from various countries ( $\sim 10 \epsilon$  units) and by Rouxel et al. (2003) for various geological and environmental samples except for hydrothermal sulfides which exhibited a larger range of  $\epsilon^{123}\text{Sb}$  values ( $\sim 18 \epsilon$  units), (Figure 3).

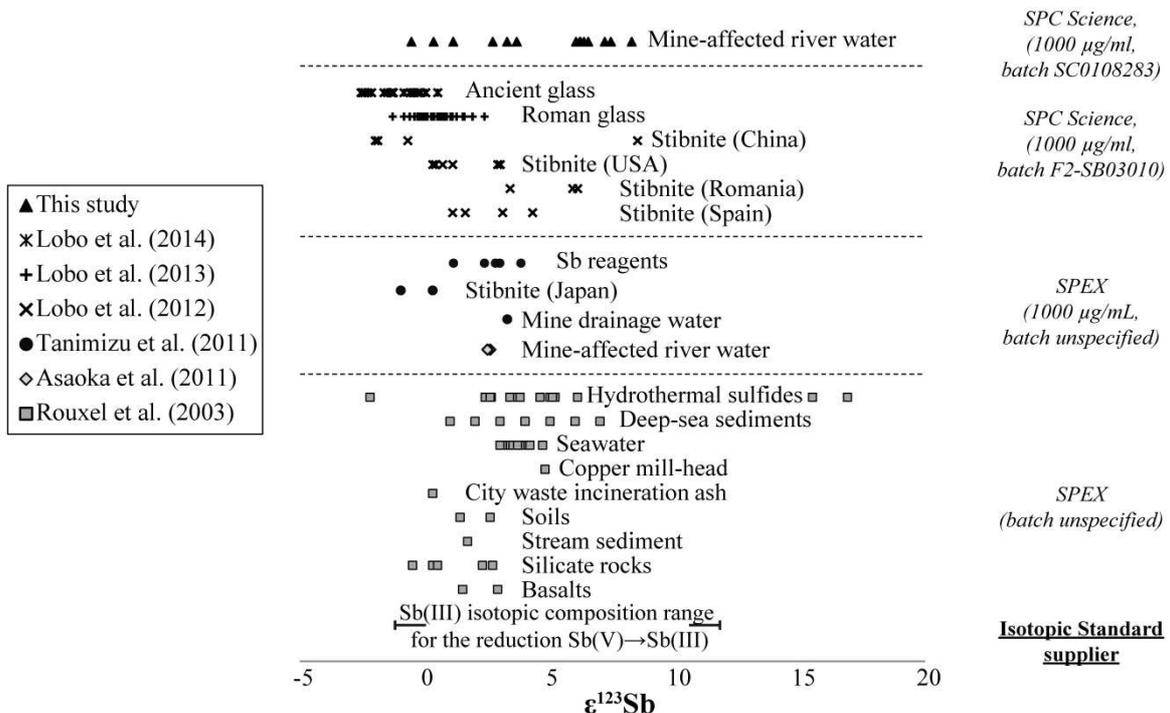


Figure 3 : Sb isotopic composition of different environmental and geological materials compiled from literature. Note that the absolute values of  $\epsilon^{123}\text{Sb}$  cannot be compared across studies separated by a dash line because no international Sb isotopic standard is available

Sb isotopic composition varied widely between samples from the two watersheds, with the lowest isotopic signature in the upper Orb River ( $0.3 \pm 0.8 \text{ } \epsilon$  units,  $n=3$ ) and higher values in the Gardon River watershed ( $5.8 \pm 2.0 \text{ } \epsilon$  units,  $n=10$ ). Moreover, Sb isotopic signature differed significantly within a single watershed;  $\epsilon^{123}\text{Sb}$  values ranged from -0.6 to 1.1 in the upper Orb River and from 2.7 to 8.3 in the Gardon River watershed. These results demonstrated that Sb isotopic variations can occur in rivers, which is a prerequisite to any application of Sb isotopes to track contamination sources or biogeochemical processes.

**Table 5 : Sb concentration (in  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) and Sb isotopic composition ( $\epsilon^{123}\text{Sb}$ ) of surface water samples of the Gardon River watershed (G1-G5 and T1-T5) and the upper Orb River (O1-O3) and in tap water of the Collet de Deze village (DW)**

Station	River	Sb concentration ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	$\epsilon^{123}\text{Sb}$
<b><u>Gardon River watershed</u></b>			
G1	Gardon of Ales River at Ste Cecile	7.7	7.4
G2	Gardon of Ales River at La Tour	4.2	7.2
G3	Gardon of Ales River at Les Promelles	2.4	7.2
G4	Gardon of Ales River at Vezénobres	2.4	6.5
G5	Gardon of River at Pont de Ners	1.2	6.2
T1	Ravin des Bernes Creek	87.4	8.3
T2	Grabieux River	0.6	6.0
T3	Avene River	1.9	3.3
T4	Amous River	0.5	2.7
T5	Gardon of Anduze River	0.4	3.1
DW	Tap water of the Collet de Deze village	3.9	6.2
<b><u>Orb River watershed</u></b>			
O1	Bournac Creek	53.8	-0.6
O2	Avene Lake	1.3	0.3
O3	Orb River at Avene village	1.1	1.1

In particular, streams that drain different former mining sites appeared to exhibit a wide range of  $\epsilon^{123}\text{Sb}$  values. The Bournac Creek (O1 station) and the Ravin des Bernes Creek (T1 station) which drain former Sb mines (respectively the Bournac and Felgerette mines, Figure 1) and exhibited high Sb concentrations ( $53.8 \mu\text{g.L}^{-1}$  at O1 and  $87.4 \mu\text{g.L}^{-1}$  at T1) revealed respectively the lowest and highest  $\epsilon^{123}\text{Sb}$  values measured in this study. Furthermore, other mining-impacted tributaries of the Gardon River watershed with low Sb contamination level (Sb concentration from  $0.5$  to  $1.9 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) also showed contrasted Sb isotopic composition. The Grabieux River (T2 station) and the Amous River (T4 station) had  $\epsilon^{123}\text{Sb}$  values of 6.0 and 2.7 respectively and the Avene River (T3 station) which received both mining and industrial discharges had a  $\epsilon^{123}\text{Sb}$  value of 3.3.

Such a difference among streams could be related to the variability of Sb source signature. At the two Sb mines, the main exploited Sb ore was stibnite ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) and the related mineralization was composed of sulfides. At the Felgerette mine, arsenopyrite ( $\text{FeAsS}$ ),

sphalerite (ZnS) and pyrite (FeS<sub>2</sub>) have been identified (Aubague et al. 1977) and at the Bournac mine, numerous rare Pb/Sb sulfosalts (e.g. boulangerite Pb<sub>5</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>11</sub>, pligionite Pb<sub>5</sub>Sb<sub>8</sub>S<sub>17</sub>,...) and various sulfides (e.g. galena PbS, pyrite, arsenopyrite, tetrahedrite Cu<sub>10</sub>(FeZn)<sub>2</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub>, chalcopyrite CuFeS<sub>2</sub>,...) have been found (Munoz and Shepherd 1987). Moreover, Sb had been evidenced associated to pyrargyrite (Ag<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub>) and galena at the old Pb/Zn mine of Carnoulès which impacted Amous River (Alkaaby 1986). The difference in Sb isotopic composition of ~9 ε units observed between the two Sb mine-impacted creeks (O1 and T1 stations) was larger than the variation range previously observed for stibnite of a single country except for Chinese stibnites (Lobo et al. 2012) but was consistent considering the wide range of ε<sup>123</sup>Sb values founded in hydrothermal sulfides (Rouxel et al. 2003).

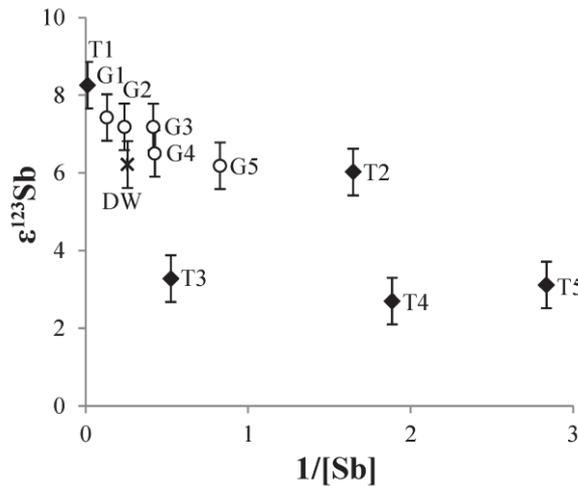
However, besides difference in isotopic signature of Sb primary sources, large Sb isotopic fractionation could have been induced by ore processing and by geochemical processes which affect Sb during and after its release from rocks or mining wastes. In particular, smelting and refining activities appeared to cause important isotopic fractionation of some metals, slags being generally enriched in heavy isotopes as demonstrated for Cd (Cloquet et al. 2005), Hg (Stetson et al. 2009; Yin et al. 2013) and Zn isotopes (Sivry et al. 2008; Sonke et al. 2008). Details about the process employed for ore treatment at the Bournac and Felgerette Sb mines are scarce since activity stopped in the middle of the 19th century but it seems that smelting and refining of Sb ore were carried out at the Felgerette mine (BRGM, SIG Mines website). Although the presence of a smelter and residual slags remains to be proved, it could explain the heavier Sb isotopic signature found in the Ravin des Bernes Creek (T1 station).

Furthermore, once released in water, Sb behavior in mining-impacted streams is complex and involves redox reactions, adsorption and precipitation processes (Manaka et al. 2007; Filella et al. 2009; Asaoka et al. 2012; Resongles et al. 2013). Although few researches have investigated to date the fractionation of Sb isotopes associated with these various biogeochemical processes, they are expected to lead to isotopic fractionation. Rouxel et al. (2003) have demonstrated that the abiotic reduction of Sb(V) into Sb(III) strongly fractionated Sb isotopes following a kinetic model. Residual Sb(V) species were enriched with heavy Sb isotope with an instantaneous fractionation factor of 9 ε units (Rouxel et al. 2003). Moreover, during laboratory adsorption experiment of Sb(OH)<sub>6</sub><sup>-</sup> onto ferrihydrite, a slight enrichment of the heavier Sb isotope was observed in the aqueous phase compared to adsorbed Sb (Araki et al. 2009).

Sb behavior downstream from the Carnoulès mine situated in the Gardon River watershed emphasizes the complexity of the processes involved in mining waters (Resongles et al. 2013). Sb(III) was the predominant species (up to 70%) in acid water at the outlet of the tailings dam of the Carnoulès mine. Along the stream, Sb(III) oxidation occurred as well as Sb(III) and Sb(V) removal from the aqueous phase through adsorption onto Fe-oxyhydroxides or Fe oxyhydroxysulfates and precipitation of Sb-Fe oxides (Resongles et al. 2013); these processes may affect Sb isotopic signature. For example, an enrichment in heavy Sb isotope of about 3.5  $\epsilon$  units has been observed in a mining drainage water from the Ichinokawa Sb mine (Japan) compared to the local stibnite; this fractionation was attributed to the adsorption of Sb onto Fe-hydroxides (Tanimizu et al. 2011). Therefore, it is unlikely that the  $\epsilon^{123}\text{Sb}$  value of 2.7 measured in the Amous River (T4 station), which receives acid waters from the Carnoulès mine, reflected the isotopic composition of the initial Sb geological source. Further studies should be carried out to elucidate the behavior of Sb isotopes in these complex systems. Downstream from the Amous River, in the Gardon of Anduze River (T5 station), Sb isotopic composition was similar to that of the Amous River ( $\epsilon^{123}\text{Sb}=3.1$ ) suggesting that the Carnoulès mine was the main source of Sb for the downstream hydrosystem or that other sources of Sb in the Gardon of Anduze River revealed a similar signature.

These different streams (T1-T3, T5) which revealed contrasted  $\epsilon^{123}\text{Sb}$  values flows into the Gardon of Ales River and the downstream Gardon River. Thus, Sb isotopic composition was also determined along this river continuum which was particularly affected by Sb contamination; it showed a continuous decrease in Sb dissolved concentration from 7.7  $\mu\text{g.L}^{-1}$  (G1 station) to 2.4  $\mu\text{g.L}^{-1}$  (G4 station) (Table 5). This decreasing pattern in Sb concentration from upstream to downstream sites was already observed in stream sediments (Resongles et al. 2014) and in water and suspended particulate matter (Resongles et al., in prep) showing that the main source of Sb was located on the upper Gardon of Ales River. A high geochemical background has been evidenced both in stream sediments and in groundwater of the area (BRGM, ADES website; Resongles et al. 2014). Besides this natural origin, an increase of Sb contamination in stream sediments and water has been observed downstream from the inputs of the Felgerette mine (Resongles et al. 2014, Resongles et al., in prep). The isotopic signature of the upper Gardon of Ales River (G1 station) matched along a dilution line between the Ravin des Bernes (T1 station) and tap water from the Collet de Deze (DW) (Figure 4). The latter revealed a Sb concentration of 3.9  $\mu\text{g.L}^{-1}$  and a  $\epsilon^{123}\text{Sb}$  value of 6.2, this

tap water originates from the alluvial aquifer of the Dourdon and the Gardon of Ales Rivers and thus may reflect the isotopic signature of groundwater since no Sb treatment was performed. Therefore, isotopic results suggested that Sb contamination of the Gardon of Ales River resulted of a mixing between Sb enriched groundwater and mining waters (Figure 4).



**Figure 4: Plot of  $\epsilon^{123}\text{Sb}$  vs  $1/[\text{Sb}]$  (in  $\text{L} \cdot \mu\text{g}^{-1}$ ) in surface water samples of the Gardon River watershed and in tap water of the Collet de Deze village (DW)**

At further downstream sites, the decrease in Sb concentration may be related to a dilution effect rather than adsorption onto particles since  $\epsilon^{123}\text{Sb}$  remained constant from station G1 to G3 ( $7.3 \pm 0.1$   $\epsilon$  units). The slight decrease in  $\epsilon^{123}\text{Sb}$  at station G4 ( $\epsilon^{123}\text{Sb} = 6.5$ ) might be attributed to the contribution of the lighter Sb isotopic composition of the Avene River (T3, Figure 4), although this result should be treated with caution since variation was within analytical uncertainty.

Finally, downstream from the confluence between the Gardon of Ales River and the Gardon of Anduze River, at G5 station, Sb isotopic signature ( $\epsilon^{123}\text{Sb}=6.2$ ) was closed to that of the Gardon of Ales River upstream from the confluence ( $\epsilon^{123}\text{Sb}=6.5$ , G4 station), and significantly different from that of the Gardon of Anduze River ( $\epsilon^{123}\text{Sb}=3.1$ , T5 station), reflecting the prevailing contribution of the Gardon of Ales River to downstream Sb contamination. Based on the isotopic signature and considering a simple mixing model between the two rivers, the Gardon of Ales contribution to the total Sb at G5 station represented about 90%.

## 5. Conclusion

In this study, we have developed a method for preconcentrating and purifying Sb from natural waters using thiol-cellulose powder (TCP) in order to determine Sb isotopic composition. The method enables to quantitatively recover Sb from low concentrated waters (yield values higher than 95%) and to efficiently separate Sb from interfering elements including metals (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, and Zn) and hydride-forming elements such as As, Ge, Se, Sn and from Te which is an isobaric interfering element.

Sb isotopic composition was determined using MC-ICP-MS and hydride generation (HG) as sample introduction system in water samples from the upper Orb River and the Gardon River watershed. The instrumental mass bias was corrected using the standard-sample bracketing method. The external reproducibility for  $\epsilon^{123}\text{Sb}$  was 0.6  $\epsilon$  units ( $2\sigma$ );

This work demonstrated that significant isotopic variations occurred in surface waters both between different hydrosystems and within a single watershed. Isotopic composition ( $\epsilon^{123}\text{Sb}$ ) varied from -0.6 to 1.1 in the upper Orb River and from 2.7 to 8.3 in the Gardon River watershed. Although it is difficult at present time to clarify the causes of isotopic variations observed among the various mining-impacted streams, Sb isotopic composition appeared to be a useful tracer to study Sb sources and/or biogeochemical processes involving Sb in hydrosystems. Further researches are needed to identify and characterize isotopic fractionation resulting from the biogeochemical processes occurring during Sb transport in rivers in order to use Sb isotopes for sources or processes tracking.

## Acknowledgments

The authors would like to thank Sophie Delpoux for laboratory analysis. This study was supported by the EC2CO-INSU program.

## References

- Alkaaby, A., 1986. Conglomérats minéralisés (Pb-Ba-Fe) du Trias basal sur la bordure sud-est des Cévennes : exemple du système fluvial en tresse de Carnoulès (Gard). Thesis Université des Sciences et Techniques du Languedoc, p.154.
- Araki, Y., Tanimizu, M., Takahashi, Y., 2009. Antimony isotopic fractionation during adsorption on ferrihydrite. *Geochimica Cosmochimica Acta* 73, A49.
- ARS Agence Régionale de Santé du Languedoc-Roussillon. Qualité des Eaux de Boisson. Last accessed on 8/12/2014, <http://www.ars.languedocroussillon.sante.fr/>.
- Asaoka, S., Takahashi, Y., Araki, Y., Tanimizu, M., 2011. Preconcentration method of antimony using modified thiol cotton fiber for isotopic analyses of antimony in natural samples. *Analytical Science* 27, 25–28.
- Asaoka, S., Takahashi, Y., Araki, Y., Tanimizu, M., 2012. Comparison of antimony and arsenic behavior in an Ichinokawa River water–sediment system. *Chemical Geology* 334, 1–8.
- Aubague, M., Orgeval, J., Soulié, M., 1977. Les gîtes minéraux de la terminaison méridionale du Massif Central et de sa bordure languedocienne. *Bulletin du BRGM* 2, 141-181.
- Borrok, D.M., Wanty, R.B., Ian Ridley, W., Lamothe, P.J., Kimball, B.A., Verplanck, P.L., Runkel, R.L., 2009. Application of iron and zinc isotopes to track the sources and mechanisms of metal loading in a mountain watershed. *Applied Geochemistry* 24, 1270–1277.
- BRGM, SIG Mines. Last accessed on 8/12/2014, <http://sigminesfrancebrgmfr/>.
- BRGM, ADES. Portail National d'Accès aux Données sur les Eaux Souterraines. Last accessed on 8/12/2014, <http://www.ades.eaufrance.fr/>.
- Byrd, J., 1990. Comparative geochemistries of arsenic and antimony in rivers and estuaries. *Science of the Total Environment* 98, 301–314.
- Casiot, C., Ujevic, M., Munoz, M., Seidel, J.L., Elbaz-Poulichet, F., 2007. Antimony and arsenic mobility in a creek draining an antimony mine abandoned 85 years ago (upper Orb basin, France). *Applied Geochemistry* 22, 788–798.
- CEC (Council of the European Communities), 1976. Council Directive 76/Substances Discharged into Aquatic Environment of the Community. *Official Journal of the European Communities: Legislation* 129, 23–29.
- Chang, T.-L., Qian, Q.-Y., Zhao, M.-T., Wang, J., 1993. The isotopic abundance of antimony. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* 123, 77–82.
- Cloquet, C., Rouxel, O., Carignan, J., Libourel, G., 2005. 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. *Geostandards and Geoanalytical Research* 29, 95–106.
- Cloy, J.M., Farmer, J.G., Graham, M.C., MacKenzie, A.B., Cook, G.T., 2005. A comparison of antimony and lead profiles over the past 2500 years in Flanders Moss ombrotrophic peat bog, Scotland. *Journal of Environmental Monitoring* 7, 1137–1147.
- Elwaer, N., Hintelmann, H., 2008. Selective separation of selenium (IV) by thiol cellulose powder and subsequent selenium isotope ratio determination using multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 23, 733-743.
- Filella, M., Belzile, N., Chen, Y., 2002. Antimony in the environment: a review focused on natural waters: I. Occurrence. *Earth-Science Reviews* 57, 125–176.
- Filella, M., Philippo, S., Belzile, N., Chen, Y., Quentel, F., 2009. Natural attenuation processes applying to antimony: a study in the abandoned antimony mine in Goesdorf, Luxembourg. *Science of the Total Environment* 407, 6205–6216.

### *Chapitre 3 : Spéciation et isotopie de l'antimoine dans les eaux minières du bassin des Gardons*

- Foucher, D., Ogrinc, N., Hintelmann, H., 2009. Tracing mercury contamination from the Idrija mining region (Slovenia) to the Gulf of Trieste using Hg isotope ratio measurements. *Environmental Science & Technology* 43, 33–39.
- He, M., Wang, X., Wu, F., Fu, Z., 2012. Antimony pollution in China. *Science of the Total Environment* 421–422, 41–50.
- Henden, E., İşlek, Y., Kavas, M., Aksuner, N., Yayayürük, O., Çiftçi, T.D., İlkaç, R., 2011. A study of mechanism of nickel interferences in hydride generation atomic absorption spectrometric determination of arsenic and antimony. *Spectrochimica Acta Part B* 66, 793–798.
- Hiller, E., Lalinská, B., Chovan, M., Jurkovič, L., Klimko, T., Jankulár, M., Hovorič, R., Šottník, P., Flaková, R., Ženišová, Z., Ondřejková, I., 2012. Arsenic and antimony contamination of waters, stream sediments and soils in the vicinity of abandoned antimony mines in the Western Carpathians, Slovakia. *Applied Geochemistry* 27, 598–614.
- Kimball, B.E., Mathur, R., Dohnalkova, A.C., Wall, A.J., Runkel, R.L., Brantley, S.L., 2009. Copper isotope fractionation in acid mine drainage. *Geochimica Cosmochimica Acta* 73, 1247–1263.
- Klee, R.J., Graedel, T.E., 2004. Elemental cycles: A Status Report on Human or Natural Dominance. *Annual Review of Environment and Resources* 29, 69–107.
- Kumar, A.R., Riyazuddin, P., 2010. Chemical interferences in hydride-generation atomic spectrometry. *Trends in Analytical Chemistry* 29, 166–176.
- Liu, F., Le, X.C., McKnight-Whitford, A., Xia, Y., Wu, F., Elswick, E., Johnson, C.C., Zhu, C., 2010. Antimony speciation and contamination of waters in the Xikuangshan antimony mining and smelting area, China. *Environmental Geochemistry and Health* 32, 401–413.
- Lobo, L., Devulder, V., Degryse, P., Vanhaecke, F., 2012. Investigation of natural isotopic variation of Sb in stibnite ores via multi-collector ICP-mass spectrometry – perspectives for Sb isotopic analysis of Roman glass. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 27, 1304–1310.
- Lobo, L., Degryse, P., Shortland, A., Vanhaecke, F., 2013. Isotopic analysis of antimony using multi-collector ICP-mass spectrometry for provenance determination of Roman glass. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 28, 1213–1219.
- Lobo, L., Degryse, P., Shortland, A., Eremin, K., Vanhaecke, F., 2014. Copper and antimony isotopic analysis via multi-collector ICP-mass spectrometry for provenancing ancient glass. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 29, 58–64.
- Manaka, M., Yanase, N., Sato, T., Fukushi, K., 2007. Natural attenuation of antimony in mine drainage water. *Geochemical Journal* 41, 17–27.
- Munoz, M., Shepherd, T., 1987. Fluid inclusion study of the bournac polymetallic (Sb-As-Pb-Zn-Fe-Cu...) vein deposit (Montagne Noire, France). *Mineralium Deposita* 22, 11–17.
- Resongles, E., Casiot, C., Elbaz-Poulichet, F., Freydier, R., Bruneel, O., Piot, C., Delpoux, S., Volant, A., Desoeuvre, A., 2013. Fate of Sb(V) and Sb(III) species along a gradient of pH and oxygen concentration in the Carnoulès mine waters (Southern France). *Environmental Science Processes & Impacts* 15, 1536–1544.
- Resongles, E., Casiot, C., Freydier, R., Le Gall, M., Elbaz-Poulichet, F., 2014. Variation of dissolved and particulate metal (Cd, Pb, Tl, Zn) and metalloid (As, Sb) concentrations during a Mediterranean flood in a former mining watershed, the Gardon River (France). In preparation for *Journal of Geochemical Exploration*.
- Resongles, E., Casiot, C., Freydier, R., Dezileau, L., Viers, J., Elbaz-Poulichet, F., 2014. Persisting impact of historical mining activity to metal (Pb, Zn, Cd, Tl, Hg) and metalloid (As, Sb) enrichment in sediments of the Gardon River, Southern France. *Science of the Total Environment* 481, 509–521.
- Rouxel, O., Ludden, J., Carignan, J., Marin, L., Fouquet, Y., 2002. Natural variations of Se isotopic composition determined by hydride generation multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Geochimica Cosmochimica Acta* 66, 3191–3199.
- Rouxel, O., Ludden, J., Fouquet, Y., 2003. Antimony isotope variations in natural systems and implications for their use as geochemical tracers. *Chemical Geology* 200, 25–40.
- Sen, I., Peucker-Ehrenbrink, B., 2012. Anthropogenic Disturbance of Element Cycles at the Earth's Surface. *Environmental Science & Technology* 46, 8601–8609.
- Shotyk, W., Cheburkin, A.K., Appleby, P.G., Fankhauser, A., Kramers, J.D., 1996. Two thousand years of atmospheric arsenic, antimony, and lead deposition recorded in an ombrotrophic peat bog profile, Jura Mountains, Switzerland. *Earth and Planetary Science Letters* 145, E1–E7.

- Shotyk, W., Krachler, M., Chen, B., 2005. Anthropogenic impacts on the biogeochemistry and cycling of antimony. *Metal ions in biological systems* 44, 171–203.
- Sivry, Y., Riotte, J., Sonke, J., Audry, S., Schafer, J., Viers, J., Blanc, G., Freydier, R., Dupre, B., 2008. Zn isotopes as tracers of anthropogenic pollution from Zn-ore smelters The Riou Mort–Lot River system. *Chemical Geology* 255, 295–304.
- Sonke, J., Sivry, Y., Viers, J., Freydier, R., Dejonghe, L., Andre, L., Aggarwal, J., Fontan, F., Dupre, B., 2008. Historical variations in the isotopic composition of atmospheric zinc deposition from a zinc smelter. *Chemical Geology* 252, 145–157.
- Stetson, S.J., Gray, J.E., Wanty, R.B., Macalady, D.L., 2009. Isotopic Variability of Mercury in Ore, Mine-Waste Calcine, and Leachates of Mine-Waste Calcine from Areas Mined for Mercury. *Environmental Science & Technology* 43, 7331–7336.
- Tanimizu, M., Araki, Y., Asaoka, S., Takahashi, Y., 2011. Determination of natural isotopic variation in antimony using inductively coupled plasma mass spectrometry for an uncertainty estimation of the standard atomic. *Geochemical Journal* 45, 27–32.
- USEPA, 1984. Antimony, An Environmental and Health Effects Assessment. US Environmental Protection Agency, Office of Drinking Water, Washington, DC.
- Wang, X., He, M., Xi, J., Lu, X., 2011. Antimony distribution and mobility in rivers around the world's largest antimony mine of Xikuangshan, Hunan Province, China. *Microchemical Journal* 97, 4–11.
- Weiss, D., Rehkemper, M., Schoenberg, R., McLaughlin, M., Kirby, J., Campbell, P.G., Arnold, T., Chapman, J., Peel, K., Gioia, S., 2008. Application of nontraditional stable-isotope systems to the study of sources and fate of metals in the environment. *Environmental Science & Technology* 42, 655–664.
- Yin, R., Feng, X., Wang, J., Li, P., Liu, J., Zhang, Y., Chen, J., Zheng, L., Hu, T., 2013. Mercury speciation and mercury isotope fractionation during ore roasting process and their implication to source identification of downstream sediment in the Wanshan mercury mining area, SW China. *Chemical Geology* 336, 72–79.
- Yu, M., Sun, D., Tian, W., Wang, G., Shen, W., Xu, N., 2002. Systematic studies on adsorption of trace elements Pt, Pd, Au, Se, Te, As, Hg, Sb on thiol cotton fiber. *Analytica Chimica Acta* 456, 147–155.
- Yu, M., Tian, W., Sun, D., Shen, W., Wang, G., Xu, N., 2001. Systematic studies on adsorption of 11 trace heavy metals on thiol cotton fiber. *Analytica Chimica Acta* 428, 209–218.
- Yu, M.-Q., Liu, G.-Q., Jin, Q., 1983. Determination of trace arsenic, antimony, selenium and tellurium in various oxidation states in water by hydride generation and atomic-absorption spectrophotometry after enrichment and separation with thiol cotton. *Talanta* 30, 265–270.

## Supplementary Information

### 1. Water sampling and analysis

Samples for major cation and anion analysis were filtered in the field using a syringe and a disposable 0.22 µm cellulose acetate syringe filter and collected in polyethylene bottles. Samples for cations were acidified to 1‰ with suprapur 14.5 N HNO<sub>3</sub> (Merck). Samples were stored at 4 °C and analyzed within 5 days. Samples for carbonate species analysis were taken in 50 mL polyethylene bottles which were closed underwater to limit CO<sub>2</sub> exchange during transport; they were analyzed upon return to the laboratory. The pH, conductivity and dissolved oxygen concentration (DO) were measured in the field using an HQ40d Portable Multi-Parameter Meter (HACH Company) equipped with a refillable pH electrode (pHC301), conductivity electrode (CDC401) and a Luminescent DO probe (LDO101).

Major cations and anions (F<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, and K<sup>+</sup>) were analyzed by ionic chromatography (DIONEX ICS 1000) with an analytical accuracy of 5% compared to certified standard values. Carbonate species (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) were measured by acid titration with 0.1 N HCl.

2. SI Table 1: Physico-chemical parameters, major and trace element concentrations of water samples

**SI, Table 1: Physico-chemical parameters, major and trace element concentrations of water samples**

River	Gardon of Ales River at Ste Cecile	Gardon of Ales River at La Tour	Gardon of Ales River at Les Promelles	Gardon of Ales River at Vezenobres	Gardon River at Ners	Ravin des Bernes Creek	Grabieux River	Avene River	Amous River	Gardon of Anduze River	Drinking water of the Collet de Deze	Bournac Creek	Avene Lake	Orb River
Station	G1	G2	G3	G4	G5	T1	T2	T3	T4	T5	DW	O1	O2	O3
Temperature (°C)	16.8	18.9	14.5	13.6	15.8	10.6	15.5	14.6	17.1	14.9	19	9.7	13.7	10.30
pH	7.26	8.76	8.05	7.92	8.08	7.06	8.01	7.98	8.1	7.6	7.01	7.17	8.34	8.42
Conductivity (µS.cm <sup>-1</sup> )	84.3	630	783	802	474	136	658	1747	568	303	89	94.9	424	394
O <sub>2</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	9.2	14.3	10.5	10.0	9.0	8.6	12.9	9.8	10.8	8.3	8.9	10.3	10.1	12.0
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )		21.97											0.04	7.32
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	30.1	182.0	194.7	212.1	169.8	69.4	276.1	236.8	291.2	156.8	30.0	23.4	232.7	216.5
Cl <sup>-</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	3.9	10.7	19.5	26.6	14.7	3.5	14.4	194.4	7.0	6.6	3.7	5.8	5.7	6.0
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	0.4		2.6	4.3	2.2	0.6	2.3	8.0	1.2	0.8	0.6	4.4	3.0	3.0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	9.9	202.7	210.1	191.5	95.4	15.4	127.8	455.1	101.3	27.9	10.5	13.0	28.4	24.4
Ca <sup>2+</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	6.7	73.1	77.4	87.8	58.6	11.3	113.4	207.7	100.1	36.2	5.9	6.0	50.8	47.0
K <sup>+</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	0.8	3.2	4.0	5.0	2.8	0.7	2.4	25.8	1.3	1.2	0.7	0.9	1.1	1.0
Mg <sup>2+</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	3.6	24.4	25.1	22.0	15.1	8.0	16.5	16.8	24.8	10.4	3.7	4.1	22.8	21.4
Na <sup>+</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	3.6	42.0	49.7	47.7	22.4	3.2	16.1	159.2	3.9	5.3	3.9	4.3	4.0	4.0
Ag (µg.L <sup>-1</sup> )	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.10	0.06	<0.01	<0.01	<0.01	0.21	0.89	0.17	0.04
Al (µg.L <sup>-1</sup> )	1.1	2.7	6.1	1.0	1.9	3.3	2.8	1.6	53.7	1.7	1.1	10.7	5.4	3.3
As (µg.L <sup>-1</sup> )	1.0	1.4	0.8	1.2	4.6	17.0	2.6	9.0	10.0	6.7	0.5	90.4	7.7	7.4
Ba (µg.L <sup>-1</sup> )	49.1	53.2	54.9	61.8	49.4	28.7	62.1	94.6	52.6	39.6	39.6	82.8	33.2	29.3
Cd (µg.L <sup>-1</sup> )	0.01	0.01	0.18	0.05	0.02	<0.002	0.03	0.43	1.01	0.01	0.02	0.98	0.04	0.03
Co (µg.L <sup>-1</sup> )	0.06	0.11	0.71	0.15	0.10	<0.03	0.14	0.55	6.60	0.06	0.01	<0.03	0.03	0.02
Cr (µg.L <sup>-1</sup> )	<0.005	0.05	0.09	0.10	0.06	<0.1	0.01	0.08	0.03	0.04	0.01	<0.1	0.07	0.08
Cu (µg.L <sup>-1</sup> )	0.2	0.4	0.3	0.6	0.6	0.2	0.7	2.6	0.7	0.4	122.2	1.9	0.6	0.4
Fe (µg.L <sup>-1</sup> )	43.6	27.2	10.6	12.7	21.7	<1.0	91.3	37.6	5.6	22.7	41.7	35.8	3.8	2.6
Ge (µg.L <sup>-1</sup> )	<0.003	0.016	0.014	0.012	0.006	<0.03	0.009	0.017	0.004	<0.003	0.004	<0.03	<0.003	<0.003
Mn (µg.L <sup>-1</sup> )	23.0	8.5	59.7	11.1	3.7	<0.08	28.6	46.0	305.5	7.7	0.47	0.56	1.5	1.6
Mo (µg.L <sup>-1</sup> )	0.24	1.02	0.77	11.9	4.6	0.06	6.7	772.9	0.36	0.23	0.07	0.10	0.26	0.23
Ni (µg.L <sup>-1</sup> )	0.32	0.31	1.87	1.03	0.60	<0.2	0.75	8.7	7.7	0.28	0.29	1.19	0.39	0.29
Pb (µg.L <sup>-1</sup> )	0.04	0.05	0.03	0.11	0.25	<0.01	0.11	0.26	0.46	0.26	0.68	1.20	0.05	0.02
Rb (µg.L <sup>-1</sup> )	0.89	3.78	7.13	5.39	3.05	0.75	2.18	13.9	1.89	1.43	0.75	1.27	1.04	0.93
Sb (µg.L <sup>-1</sup> )	7.7	4.2	2.4	2.4	1.2	87.4	0.6	1.9	0.5	0.4	3.9	53.8	1.3	1.1
Se (µg.L <sup>-1</sup> )	0.03	0.08	0.13	0.21	0.14	<0.1	0.10	0.29	0.15	0.04	0.004	<0.1	0.06	0.06
Sn (µg.L <sup>-1</sup> )	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.05	<0.01	<0.01	<0.005	<0.005	0.009	<0.05	<0.005	<0.005
Sr (µg.L <sup>-1</sup> )	23	383	499	466	276	18	811	630	157	125	22	21	169	143
Te (µg.L <sup>-1</sup> )	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.05	<0.01	<0.01	<0.005	<0.005	<0.005	<0.05	<0.005	<0.005
Ti (µg.L <sup>-1</sup> )	0.09	1.67	1.72	1.61	0.84	0.22	1.00	4.73	0.95	0.26	0.10	0.13	0.34	0.30
Tl (µg.L <sup>-1</sup> )	0.004	0.014	0.25	0.29	0.15	<0.002	1.20	3.86	1.11	0.05	0.001	0.011	0.013	0.010
V (µg.L <sup>-1</sup> )	0.01	0.08	0.06	0.19	0.18	<0.03	0.12	3.83	0.03	0.14	0.03	<0.03	0.27	0.25
Zn (µg.L <sup>-1</sup> )	0.39	0.50	51.8	12.4	2.53	<0.5	5.0	14.2	153.8	0.99	29.5	92.2	4.8	4.1

---

# **Conclusion générale**

---

## *Conclusion générale*

L'objectif général de cette thèse était d'étudier l'influence des anciennes activités minières sur la contamination en métaux et métalloïdes de l'hydrosystème aval au moyen de diverses approches. Pour cela, le réseau hydrographique des Gardons a été choisi comme site d'étude. Son bassin versant concentre un grand nombre d'anciens sites miniers (Pb-Zn, Sb, charbon) dans sa partie Cévenole et il est fortement urbanisé et industrialisé dans la région d'Alès.

Dans un premier temps, l'enrichissement en métaux et métalloïdes a été déterminé dans les sédiments du réseau hydrographique des Gardons puis la dynamique des métaux et métalloïdes dans les phases dissoute et particulaire a été étudiée lors d'un épisode de crue.

Une archive sédimentaire a permis de définir le fond géochimique local pour As, Sb, Pb, Zn, Cd, Tl, Hg et les résultats soulignent son importance pour établir une estimation réaliste du niveau de contamination actuel. En particulier, la valeur du fond géochimique pour l'arsenic et l'antimoine dans les sédiments du Gardon est plus de vingt fois supérieure à la composition moyenne de la croûte continentale supérieure. En combinant l'étude de la répartition spatiale des facteurs d'enrichissement, les relations inter-éléments et la composition isotopique du zinc dans les sédiments actuels et dans l'archive, il a été démontré l'origine commune de la contamination historique et actuelle, la prépondérance de la source minière ainsi que le caractère persistant de cette contamination. L'enrichissement en arsenic, cadmium, plomb, thallium et zinc a été attribué à l'exploitation de la minéralisation de Pb-Zn alors que le mercure et l'antimoine apparaissent clairement liés à l'exploitation houillère et aux mines de Sb respectivement. Il faut toutefois noter un apport limité des isotopes du zinc pour le traçage de sources dans cette étude. En effet, du fait des écarts très ténus dans les signatures isotopiques des affluents contaminés, celles des cours d'eau principaux n'étaient que légèrement modifiées. Ainsi, la signature géochimique et isotopique (Zn) relativement homogène des affluents contaminés par les anciens sites miniers de Pb-Zn n'a pas permis d'évaluer la contribution respective des différents sites miniers à la contamination globale des sédiments du Gardon. Toutefois, les différentes approches utilisées dans cette étude ont montré que les anciennes activités minières constituent des sources majeures de métaux (Cd, Hg, Pb, Tl, Zn) et métalloïdes (As, Sb) apportés aux Gardons.

Par ailleurs, le suivi à haute résolution temporelle des concentrations en métaux (Pb, Zn, Cd, Tl) et métalloïdes (As, Sb) en phases dissoute et particulaire réalisé en période de crue a permis de mieux comprendre la dynamique de ces éléments lors de ces événements

## *Conclusion générale*

exceptionnels dans les anciens bassins versants miniers. Ce suivi a mis en évidence d'importantes variations des concentrations dissoutes et particulières et la remobilisation de deux types de particules d'origine minière pendant la crue : (i) des phases secondaires riches en As et Cd formées lors de la neutralisation du drainage minier acide provenant de la mine de Carnoulès par les eaux alcalines de la rivière Amous et (ii) des sulfures primaires riches en Pb et Tl contenus dans les terrils ou stockés en aval dans le lit et les berges des affluents miniers. Il faut toutefois garder à l'esprit que les observations et conclusions réalisées sur la dynamique des métaux et métalloïdes lors de la crue étudiée ne peuvent pas être généralisées à un fonctionnement typique du cours d'eau en période de crue. En effet, les événements de crue sont complexes et dépendent de nombreux paramètres ; en particulier, l'activation d'une source ou d'une autre et le délai de réponse de ces sources dépendra de l'intensité des pluies et de leur répartition géographique. Toutefois, cette étude préliminaire démontre le rôle prépondérant des événements pluvieux extrêmes typiques du climat méditerranéen dans le transport des métaux et métalloïdes sur les bassins versants miniers méditerranéens.

La seconde partie de ce travail de thèse s'est focalisée plus particulièrement sur le comportement de l'antimoine dans le continuum Reigous-Amous-Gardon qui reçoit les eaux de drainage acides issues de l'ancienne mine de Carnoulès et sur la signature isotopique de Sb dans différents cours d'eau contaminés par d'anciennes mines. L'étude de la distribution de l'antimoine entre les phases dissoute, colloïdale et particulière et sa spéciation dans chacune de ces phases ont permis de mieux comprendre les mécanismes d'atténuation naturelle de l'antimoine dans ce système. Les deux espèces réduite (Sb(III)) et oxydée (Sb(V)) de l'antimoine présentes en phase dissoute sont piégées dans la phase particulière au cours de leur transport par sorption sur les minéraux secondaires de fer et/ou précipitation d'oxydes. Toutefois, Sb(V) n'est pas totalement éliminé de la phase aqueuse le long de ce continuum et est transporté en phase dissoute vers l'hydrosystème aval.

La composition isotopique de l'antimoine dans différents cours d'eau situés en aval de sites miniers a été mesurée au cours de cette thèse, après qu'un protocole de pré-concentration et de purification de Sb ait été mis au point. La méthode développée assure un rendement quasi-total (>95%) de récupération de l'antimoine dans des eaux de rivière et une purification optimale pour l'analyse isotopique de l'antimoine par génération d'hydrures couplée au MC-ICP-MS, c'est-à-dire une élimination des éléments interférents en particulier les métaux de transition (e.g. Co, Cu, Fe, Ni) et les éléments formant des hydrures (As, Ge, Se, Sn, Te). Une large gamme de composition isotopique de l'antimoine ( $\epsilon^{123}\text{Sb}$ ), de l'ordre de  $\sim 9$  unités  $\epsilon$ , a

été mise en évidence dans différents cours d'eau du bassin des Gardons et de l'Orb amont. De plus, la gamme de variation atteint 5 unités  $\epsilon$  pour les affluents d'un même bassin versant. Bien que l'origine de ces variations isotopiques ne soit pas élucidée à ce jour, ces résultats sont encourageants pour l'application des isotopes de l'antimoine au traçage de sources et de processus dans les hydrosystèmes contaminés par l'activité minière.

### Perspectives

Globalement, ce travail a mis en évidence le rôle prépondérant des anciennes activités minières sur la contamination en métaux et métalloïdes du réseau hydrographique des Gardons et ceci particulièrement en période de crue. Il souligne la nécessité d'un suivi régulier des concentrations en métaux et métalloïdes sur une année hydrologique, intégrant un suivi à haute résolution temporelle pendant les crues. Ceci permettrait d'évaluer les flux annuels de métaux et métalloïdes apportés par le Gardon au Rhône et la contribution des crues à ces flux annuels, en particulier lors d'épisodes Cévenols susceptibles de mobiliser des quantités importantes de sédiments contaminés. Ce travail a par ailleurs montré la difficulté de discriminer les sources de particules contaminées lors des crues, c'est-à-dire les sources ponctuelles comme les terrils miniers par rapport aux sources diffuses situées en aval. Or cette distinction permettrait de mieux cibler les actions de remédiation à mettre en œuvre comme par exemple une amélioration des conditions de stockage des déchets miniers ou la protection des berges par rapport au phénomène d'érosion. Seule une analyse fine des flux à l'exutoire des différents sites miniers comparée au flux global permettrait de quantifier l'impact d'un site à l'échelle du bassin.

En ce qui concerne l'isotopie de l'antimoine, ce travail ouvre de nouvelles perspectives quant à la compréhension des processus biogéochimiques qui affectent l'antimoine dans les cours d'eau impactés par l'activité minière. Dans un premier temps, il est important de caractériser le fractionnement isotopique induit par les différents processus tels que la dissolution des minéraux sulfurés (en particulier la stibine), la précipitation de phases secondaires d'antimoine, l'adsorption de l'antimoine à la surface des oxyhydroxydes de fer ou les réactions d'oxydoréduction. L'isotopie de l'antimoine, associée à sa spéciation chimique pourraient ainsi permettre d'étudier ces différents processus dans l'environnement et éventuellement de tracer les sources d'antimoine dans les cours d'eau. En cela, le continuum Reigous-Amous-Gardon, pour lequel les processus impliqués dans le transport de Sb ont été caractérisés pourrait constituer un site modèle pour l'étude des variations isotopiques de Sb dans les cours d'eau affectés par du drainage minier acide.



## RÉSUMÉ

L'objectif général de cette thèse est de mieux comprendre l'influence d'anciens sites miniers sur la contamination en métaux (Cd, Hg, Tl, Pb, Zn) et métalloïdes (As, Sb) de l'hydrosystème aval. Une attention particulière a été portée à l'antimoine (Sb), dont le comportement dans les cours d'eau contaminés par les drainages miniers reste mal connu et dont la signature isotopique pourrait permettre de tracer différentes sources et processus. Le site d'étude est le bassin des Gardons dans le Gard ; ce cours d'eau Cévenol draine de nombreux sites miniers abandonnés (Pb, Zn, Sb, charbon). L'enrichissement en métaux et métalloïdes a été étudié dans les sédiments actuels et anciens du bassin des Gardons. Un historique de la contamination métallique a été reconstitué à l'aide d'une archive sédimentaire. Les sources prépondérantes de métaux et métalloïdes dans les sédiments ont été déterminées ainsi que la mobilité potentielle de ces éléments vers la phase aqueuse. En complément, les variations de concentrations en métaux et métalloïdes dans les phases dissoute et particulaire ont été étudiées lors d'un épisode de crue grâce à un échantillonnage à haute résolution temporelle. Dans leur ensemble, les résultats montrent que les anciennes mines du bassin des Gardons contribuent à l'enrichissement en métaux et métalloïdes du cours d'eau aval, particulièrement en période de crue. Plus spécifiquement, le comportement de l'antimoine a été étudié dans un affluent du Gardon impacté par du drainage minier acide en aval de l'ancienne mine de Carnoulès et la composition isotopique de l'antimoine a été déterminée dans des eaux prélevées sur le bassin des Gardons et de l'Orb amont, après mise au point d'un protocole de purification/pré-concentration de Sb. Les résultats mettent en évidence le potentiel des isotopes de l'antimoine pour tracer l'origine de cet élément et les processus qu'il subit au cours de son transfert dans les cours d'eau impactés par du drainage de mine.

## ABSTRACT

The overall objective of this thesis was to improve understanding of the influence of former mining sites on metal (Cd, Hg, Tl, Pb, Zn) and metalloid (As, Sb) contamination of the downstream hydrosystem. A special care was given to antimony (Sb), its behavior in mining-impacted streams remains poorly known and its isotopic signature could be useful to track sources and processes. The study site is the Gardon River watershed in the south-east of France which drains many abandoned mining sites (Pb, Zn, Sb, coal). Metal and metalloid enrichment was studied in current and historical sediments of the Gardon River watershed. A sedimentary archive was used to investigate past metal contamination history. The prevailing metal and metalloid sources in sediments were determined together with the potential mobility of these elements toward the aqueous phase. In addition, dissolved and particulate metal and metalloid concentration variations were studied during a flood event using a high temporal resolution sampling. Altogether, the results suggest that former mining sites of the Gardon River watershed contribute to metal and metalloid enrichment of the downstream hydrosystem, especially during floods. More specifically, antimony behavior was investigated in a tributary of the Gardon River which is impacted by acid mine drainage originating from the disused Carnoulès mine and antimony isotopic composition was determined in waters collected in the Gardon River watershed and in the Upper Orb River after developing a protocol for preconcentrating and purifying Sb. The results highlight the potential of antimony isotopes to track the origin of this element and the processes that it undergoes during its transfer in streams impacted by mine drainage.