



# Contribution de l'interprétation de l'état des milieux sur la commune de Saint-Laurent-le-Minier (Gard)

Étude des différentes minéralisations du plomb par spéciation chimique et recherche bibliographique sur leurs caractéristiques isotopiques

Rapport final

**BRGM/RP-57753-FR**


Juillet 2010


Étude réalisée dans le cadre de la convention MEEDDM/SEI-BRGM 2007 n° 000877 (action 4)

**D. Maton, V. Laperche, Ph. Negrel**

Avec la collaboration de

**C. Cruzet, C. Beny, V. Jean-Prost et S. Touzelet**

<b>Vérificateur :</b>
Nom : P. Piantone
Date : 15/12/2011
Signature :


<b>Approbateur :</b>
Nom : H. Gaboriau
Date : 15/12/2011
Signature :


En l'absence de signature, notamment pour les rapports diffusés en version numérique, l'original signé est disponible aux Archives du BRGM.

**Le système de management de la qualité du BRGM est certifié AFAQ ISO 9001:2008.**

**Mots-clés** : Arsenic, Avinières, Cadmium, Interprétation de l'état des milieux, Isotopes, Malines, Montdardier, Saint-Laurent-le-Minier, Gard, Spéciation, Plomb, Zinc.

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

**Maton D., Laperche V., Negrel Ph.**, avec la collaboration de **Crouzet C., Beny C., Jean-Prost V. et Touzelet S.** (2010) - Contribution à l'état des milieux sur la commune de Saint-Laurent-le-Minier (30). Étude des différentes minéralisations du plomb par spéciation chimique et recherche bibliographique sur leurs caractéristiques isotopiques. Rapport final. BRGM/RP-57753-FR, 158 p., 43 fig., 4 tab., 7 ann.

## Synthèse

Dans le cadre de la mise en œuvre d'une démarche d'Interprétation de l'État des Milieux (IEM) sur la commune de Saint-Laurent-le-Minier (30), le BRGM a mené une étude qui porte sur les différentes minéralisations de plomb présentes au niveau de la bordure sous-cévenole. Ces travaux ont été faits pour le compte du Ministère de l'Écologie, de l'Énergie, du Développement durable et de la Mer – MEEDDM (convention n° 000 1386 MEEDDM-BRGM 2008).

La commune de Saint-Laurent-le-Minier dans le Gard a été le siège d'une importante activité minière depuis l'Antiquité (mines métalliques plombo-zincifères). Cette activité a cessé définitivement en 1995. Une étude simplifiée des risques (ESR), réalisée par un bureau d'étude à l'initiative de la mairie, a mis en évidence en 2005 des niveaux de pollution des sols très élevés en particulier dans le hameau de la Papeterie, construit sur un ancien site de traitement de minerai.

Le MEEDDM a donc souhaité développer une étude environnementale et sanitaire sur le site de Saint-Laurent-le-Minier pour laquelle sont associés l'InVS, l'INERIS, le BRGM et l'ADEME.

Dans le cadre d'une première phase « Élaboration d'un protocole d'investigation », le BRGM a réalisé une étude préliminaire ayant pour objet la recherche d'une zone « témoin non anthropisée » pour accompagner la démarche IEM menée sur la commune de Saint-Laurent-le-Minier (rapport BRGM/RP-56454-FR, 2008).

Dans la poursuite des travaux, la contribution du BRGM à l'IEM a consisté à évaluer les signatures des éléments chimiques intervenant potentiellement dans l'impact sanitaire sur les populations vivant à proximité des anciens sites miniers. Cette évaluation a porté principalement sur les deux aspects suivants :

- à travers une synthèse bibliographique des données existantes, identifier les différentes minéralisations présentes dans ce secteur géographique localisé à l'extrémité méridionale des Cévennes, faire un historique des activités minières sur la commune de Saint-Laurent-le-Minier, collecter les données nécessaires pour établir les caractéristiques isotopiques du plomb présent dans les minéralisations ;
- à travers des attaques chimiques séquentielles et des analyses chimico-minéralogiques, apporter des données nécessaires à une première réflexion sur la spéciation du plomb dans des sols prélevés par l'INERIS sur la commune de Saint-Laurent-le-Minier et les communes témoins.

Les premières observations faites sur les prélèvements analysés montrent que les échantillons de « sols » présentant des concentrations en plomb supérieures au pourcent ont été prélevés aux alentours des zones des anciens bassins de décantation (en rive gauche de la Vis du hameau de la Papeterie) et près de la Cascade. Ces

« sols » comportent également de fortes concentrations en éléments accompagnateurs des minéralisations de la bordure cévenole (Zn, Ba, As...).

Concernant l'origine des échantillons comportant de fortes concentrations en éléments métalliques, les résultats minéralogiques et les analyses chimiques indiquent que les échantillons prélevés dans la vallée de la Vis à l'emplacement d'anciennes installations minières ont des matrices carbonatées alors que les échantillons prélevés à l'Ouest de la Vis (Naduel, La Matte, Falguières et Rigal) et l'échantillon témoin prélevé sur la commune de Valcroze ont des matrices alumino-silicatées. Certains échantillons prélevés le long de la Crenze en amont et dans le bourg de Saint-Laurent-le-Minier ont des matrices à la fois carbonatées et alumino-silicatées. Ces constats plaident en faveur d'origines différentes des phases porteuses des métaux présentes dans ces « sols » : 1) le caractère alumino-silicaté témoignant d'une composition dominée par une signature autochtone, 2) tandis leur caractère carbonaté indiquerait un mélange entre une signature autochtone et une signature allochtone issue de « sédiments », plus riches en éléments métalliques, charriés par la Crenze et ayant pour origine l'environnement anthropisé (verses, haldes) de l'exploitation des Malines en amont du Bourg.

## Sommaire

<b>1. Introduction.....</b>	<b>13</b>
<b>2. Contexte géologique régional et distributions spatiales des minéralisations .....</b>	<b>15</b>
2.1. APERÇU GÉOLOGIQUE RÉGIONAL.....	15
2.2. LES MINÉRALISATIONS .....	17
<b>3. Les activités minières passées sur la commune de Saint-Laurent-le- Miner .....</b>	<b>21</b>
3.1. LES MINES DES MALINES (COMMUNES DE SAINT-LAURENT-LE- MINIER ET MONTDARDIER).....	21
3.1.1. Historique .....	21
3.1.2. Les gisements du district de Saint-Laurent-le-minier .....	22
3.1.3. Nature et contexte géologique des substances exploitées .....	22
3.1.4. Travaux effectués.....	23
3.1.5. Installations en surface.....	23
3.2. LA MINE DES AVINIÈRES (COMMUNE DE SAINT-LAURENT-LE-MINIER).....	24
3.2.1. Historique .....	24
3.2.2. Nature et contexte géologique des substances exploitées .....	24
3.2.3. Travaux effectués.....	25
3.2.4. Installations en surface.....	26
3.3. SYNTHÈSE EN TERME DE RISQUES ET D'ENJEUX D'AMÉNAGEMENT .....	26
<b>4. Caractérisations isotopiques plomb dans ce secteur géographique ....</b>	<b>29</b>
4.1. LES ISOTOPES DU PLOMB .....	29
4.2. UTILISATION DE LA SIGNATURE ISOTOPIQUE DU PLOMB DANS L'ENVIRONNEMENT.....	30
4.3. ISOTOPES DU PLOMB ET MINÉRALISATIONS DANS LA BORDURE CÉVENOLE .....	32
4.4. EXEMPLE DE TRAÇAGE DE L'IMPACT DES MINÉRALISATIONS SUR LES EAUX DE SURFACE DANS LA ZONE DES MALINES.....	34
4.5. INTERÊT DE LA SIGNATURE ISOTOPIQUE DU PLOMB DANS LE CAS DE LA COMMUNE DE SAINT-LAURENT-LE MINIER.....	35

<b>5. Analyse de spéciation du plomb</b> .....	<b>37</b>
5.1. DÉFINITION ET INTERÊT DE LA SPÉCIATION CHIMIQUE .....	37
5.2. LA SPÉCIATION DU PLOMB .....	37
5.2.1. Sulfures, sulfates, carbonates, phosphates et oxydes. ....	38
5.2.2. Le plomb fixé à la surface des constituants du sol .....	39
5.2.3. Stabilité et corrosion du plomb .....	39
5.2.4. Spéciation en phase aqueuse .....	40
5.2.5. Les méthodes d'études de la spéciation du plomb.....	42
5.3. UTILISATION DE LA SPÉCIATION DU PLOMB .....	44
<b>6. Essais de spéciation du plomb dans les sols de Saint-Laurent-le-Minier</b>	<b>47</b>
6.1. MATHERIELS ET MÉTHODES .....	47
6.1.1. Echantillonnage .....	47
6.1.2. Caractérisation minéralogique .....	48
6.1.3. Analyses chimiques .....	50
6.2. RÉSULTATS .....	52
6.2.1. Composition et minéralogie .....	52
6.2.2. Les extractions séquentielles.....	54
<b>7. Conclusion</b> .....	<b>63</b>
<b>8. Bibliographie</b> .....	<b>67</b>
<b>9. Lexique</b> .....	<b>75</b>

## Liste des figures

Figure 1 : Localisation des mines principales de la bordure cévenole (d'après Leach et al., 2001). ....	16
Figure 2 : Carte géologique de la partie méridionale du horst de Saint-Bresson. ....	16
Figure 3 : Les différents chantiers du gisement des Malines sensu lato (extrait de Marini, 1984). ....	22
Figure 4 : Schéma cartographique du système de failles de la vallée de la Vis (d'après Bernard, 1958). ....	25
Figure 5 : Décroissance radioactives de $^{238}\text{U}$ , $^{235}\text{U}$ et $^{232}\text{Th}$ en , $^{206}\text{Pb}$ , $^{207}\text{Pb}$ , $^{208}\text{Pb}$ .....	29



Figure 6 : Résumé des rapports isotopiques $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ des différentes sources contribuant signature isotopique en plomb dans des eaux de pluie du Massif central (d'après Roy et Négrel, 2001). .....	31
Figure 7 : Compositions isotopiques moyennes en plomb des différents types de minéralisations de la zone des Malines (d'après Lancelot et al., 1971 ; Marcoux, 1986 ; Le Guen et al., 1991 et Caron, 1994). .....	33
Figure 8 : Données des rapports $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ des échantillons d'eau de la zone des Malines, d'après Savary (1991). .....	34
Figure 9 : Représentation des données des rapports $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ des échantillons d'eau de la zone des Malines, teneurs en Pb, Cd, Zn et Tl, d'après Savary (1991). .....	34
Figure 10 : Liste des principales phases minérales naturelles contenant du plomb. ....	38
Figure 11 : Diagramme pH/Eh du système Pb-S-C-O-H à 25 °C et à une pression de 1 Bar (Pb = $1.10^{-6}$ mol/L, S= $1.10^{-3}$ mol/L, C= $1.10^{-3}$ mol/L). .....	40
Figure 12 : Diagramme pH/Eh du système plomb-eau-CO <sub>2</sub> à 25 °C et à une pression de 0,101 MPa (force ionique = $5.10^{-3}$ , CO <sub>2</sub> = $1.10^{-3}$ mol/L, Pb = $1.10^{-6}$ mol/L). .....	41
Figure 13 : Répartition des teneurs en plomb dans des échantillons de sol superficiel prélevés sur la commune de Saint-Laurent-le-Minier (extrait de la carte IGN n° 2642 ET). .....	48
Figure 14 : Composition des échantillons en pourcentage estimé d'oxydes ou de carbonates. ....	53
Figure 15 : Identification des matrices : rose : alumino-silicaté ; bleue : carbonatée et orange : alumino-silicatée et carbonatée. ....	54
Figure 16 : Répartition du Pb exprimée en concentration suivant les cinq types d'extraction. ....	55
Figure 17 : Répartition du Pb exprimée en pourcentage par rapport au plomb total suivant les cinq types d'extraction. ....	56
Figure 18 : Répartition du Zn exprimée en concentration suivant les cinq types d'extraction. ....	57
Figure 19 : Répartition du Zn exprimée en pourcentage par rapport au zinc total suivant les cinq types d'extraction. ....	57
Figure 20 : Répartition du As exprimée en concentration suivant les cinq types d'extraction. ....	58
Figure 21 : Répartition du As exprimée en pourcentage par rapport à l'arsenic total suivant les cinq types d'extraction. ....	58
Figure 22 : Répartition du Cd exprimée en concentration suivant les cinq types d'extraction. ....	59
Figure 23 : Répartition du Cd exprimée en pourcentage par rapport au cadmium total suivant les cinq types d'extraction. ....	59
Figure 24 : Répartition du Cr exprimée en concentration suivant les cinq types d'extraction. ....	60
Figure 25 : Répartition du Cr exprimée en pourcentage par rapport au chrome total suivant les cinq types d'extraction. ....	60
Figure 26 : Répartition du Cu exprimée en concentration suivant les cinq types d'extraction. ....	61
Figure 27 : Répartition du Cu exprimée en pourcentage par rapport au cuivre total suivant les cinq types d'extraction. ....	61
Figure 28 : Répartition du Ni exprimée en concentration suivant les cinq types d'extraction. ....	62

Figure 29 : Répartition du Ni exprimée en pourcentage par rapport au nickel total suivant les cinq types d'extraction.....	62
Figure 30 : Diagrammes N - Z ou diagramme Ségré : de part et d'autre de la vallée de stabilité (N = Z) se distribuent les nucléides radioactifs connus à ce jour. ....	84
Figure 31 : Chaînes radioactives naturelles de l'uranium et du thorium (d'après Albarède et Condomines, 1976).....	86
Figure 32 : Évolution des isotopes du plomb (d'après White, 2003).....	88
Figure 33 : Diagramme concordia pour deux populations de zircons formés en T vers 2 milliards d'années et ayant perdu du plomb en T1. (In Albarède et Condomines, 1976 - voir également Allègre, 2005). ....	89
Figure 34 : Carte de la zone basque d'étude de Monna et al. (2004).....	90
Figure 35 : Diagramme $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ avec les échantillons de tourbe représentés par leur profondeur (d'après Monna et al., 2004). ....	90
Figure 36 : Diagramme $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ des échantillons de sols et de minerais étudiés par Bacon et Dinev (2004) en Bulgarie. ....	91
Figure 37 : Carte schématique du sud du Massif Central et de sa couverture mésozoïque, localisation des prélèvements. Composition isotopique en plomb des galènes liées aux formations sédimentaires du sud du Massif central (d'après Lancelot et al., 1971) .....	95
Figure 38 : Carte de localisation des gîtes étudiés dans le Massif central (d'après Marcoux, 1986). ....	96
Figure 39 : Carte des gîtes étudiés dans la zone des Malines, d'après Marcoux (1986). ....	97
Figure 40 : Carte géologique simplifiée de la zone des Malines et des Avinières dans les Cévennes (à gauche), isotopes du plomb exprimés dans le rapport $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ à droite (Le Guen et al, 1991 + bibliographie). ....	98
Figure 41 : Compositions isotopiques en plomb des différents types de minéralisations de la zone des Malines associées avec les formations Cambriennes, Triasiques, Bathoniennes et Oxfordiennes (Données In Le Guen et al. 1991 + bibliographie associée). ....	99
Figure 42 : Carte géologique du horst de Saint-Bresson (In Caron, 1994).....	100
Figure 43 : Compositions isotopiques en plomb des différents types de minéralisations de la zone des Malines (In Caron, 1994). ....	101

## Liste des tableaux

Tableau 1 : Localisation et teneurs des échantillons de la mine des Malines (Disnar, 1996).....	18
Tableau 2 : Localisation et teneurs des échantillons prélevés par l'INERIS (en mg/kg).....	47
Tableau 3 : Protocole d'extractions séquentielles utilisé pour l'étude de la distribution géochimique des éléments et métaux dans les échantillons de sol. ....	52

Tableau 4 : Résultats des isotopes du plomb des minéralisations étudiés dans la zone des  
Malines, d'après Marcoux (1986). .....97

## Liste des annexes

Annexe 1 Extrait de la carte géologique du Vigan (zones de Saint-Laurent-le-Minier et  
Montdardier) .....77

Annexe 2 L'analyse isotopique du plomb et quelques applications dans le domaine minier .....81

Annexe 3 Présentation de quelques études isotopiques du plomb sur les minéralisations  
de la bordure cévenole .....93

Annexe 4 Détermination des espèces minérales par diffraction des rayons X (XRD) sur  
six échantillons ..... 103

Annexe 5 Identification des phases minérales porteuses de métaux par microscopie  
électronique à balayage (MEB), microanalyse élémentaire EDS (Electron  
Dispersive Spectroscopie) sur 6 échantillons..... 123

Annexe 6 Résultats analytiques réalisées sur 23 échantillons ..... 145

Annexe 7 Protocole et résultats analytiques des extractions séquentielle de type BCR  
réalisées sur 23 échantillons ..... 153



# 1. Introduction

La commune de Saint-Laurent-le-Minier dans le Gard a été le siège d'une importante activité minière depuis l'Antiquité. Cette activité a cessé définitivement en 1995. Une étude simplifiée des risques (ESR), réalisée par un bureau d'étude à l'initiative de la mairie en 2005, a mis en évidence des niveaux de pollution des sols très élevés en particulier dans le hameau de la Papeterie construit sur un ancien site industriel de traitement de minerai. Parmi les polluants dont les concentrations sont le plus saillantes, on relève des concentrations en plomb représentant 10 à 100 fois les valeurs de fond géochimique couramment rencontrées sur le territoire national. À la suite de ce constat, des mesures relatives à l'interdiction de commercialisation des produits de l'agriculture, à la non-consommation des produits des jardins potagers ont été édictées. En outre, une campagne de dépistage du saturnisme auprès des enfants, des femmes enceintes et des femmes allaitantes a été mise en œuvre dans la commune. Dans le même temps, des études environnementales complémentaires étaient réalisées.

La multitude des sources de pollutions potentielles (dépôts de stériles, remblais, résidus de décantation, déchets miniers) ne permet pas une interprétation univoque des différentes sources d'exposition et des voies de transfert. Ces difficultés sont renforcées par un historique minier complexe et bien souvent mal connu.

Le Ministère de l'Écologie, de l'Énergie, du Développement Durable et de la Mer -MEEDDM- a donc souhaité de développer une étude environnementale et sanitaire sur le site de Saint-Laurent-le-Minier pour laquelle ont été associés l'InVS, l'INERIS, le BRGM et l'ADEME. Ce projet mené par une équipe pluridisciplinaire devrait permettre :

- d'apporter des éléments de réponse aux autorités locales pour qu'elles puissent ajuster les mesures de gestion déjà mises en place. Pour ce faire, la nouvelle démarche en matière de gestion des sols pollués proposé par le MEEDDM<sup>1</sup> depuis le 8 février 2007, notamment « l'Interprétation de l'État des Milieux (IEM) », sera appliquée sur ce site. Cette démarche consiste à apprécier la compatibilité entre les niveaux de contamination des milieux (sol, eau, air, végétaux...) et leur usage, notamment dans les zones qui font actuellement l'objet de mesures de gestion sanitaires. Ainsi, une comparaison sera conduite entre le site industrialisé de Saint-Laurent-le-Minier et un (ou des) site(s) possédant un fond géochimique naturel similaire, notamment des minéralisations semblables, sélectionné(s) dans la région, mais n'ayant pas connu d'activité extractive ou métallurgique industrielle. Outre le plomb (Pb), d'autres métaux tels que le zinc (Zn), l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le thallium (Tl)... devraient également être aussi considérés ;

---

<sup>1</sup> Pour plus de précisions sur les nouvelles modalités de gestion et de réaménagement des sites et sols pollués et sur la démarche d'interprétation de l'état des milieux, il est possible de consulter le site Internet du MEEDDM à l'adresse : <http://www.sites-pollues.developpement-durable.gouv.fr/>

- de poursuivre l'évaluation de l'impact sanitaire sur les habitants de la commune de Saint-Laurent-le-Minier. Il s'agit de répondre à l'interrogation majeure concernant les modes effectifs d'exposition des populations (transfert des polluants présents dans le sol dans l'organisme humain, notamment de manière directe par l'ingestion de sol et de poussières ou de manière indirecte par la consommation domestique de légumes cultivés sur ces terres). Ce dernier objectif relève très clairement de l'amélioration des connaissances scientifiques sur l'exposition humaine à des polluants métalliques présents dans les sols qui sont à la fois dispersés naturellement et par l'exploitation d'un gisement minier important. Cette interrogation s'inscrit aussi dans un cadre plus large de la connaissance des fonds géochimiques, du transfert sol-plante, de la bio-accessibilité et biodisponibilité de ces polluants et de l'appréhension du niveau d'imprégnation de la population résidant sur des sols pollués.

La première phase de ce programme en 2008, a consisté en une étude préliminaire pour identifier des communes proches géographiquement de Saint-Laurent-le-Minier pouvant être retenues comme « environnement témoin » dans le cadre de la mise en œuvre de la démarche IEM (rapport BRGM/RP-56454-FR, 2008).

Concernant la deuxième phase en 2009 orientée sur la bio-accessibilité et l'évaluation des signatures des éléments chimiques intervenant dans l'impact sanitaire sur les populations, la contribution du BRGM a porté sur les deux aspects suivants :

- l'identification des différentes minéralisations présentes dans ce secteur géographique de l'extrémité méridionale des Cévennes, un historique des activités minières sur la commune de Saint-Laurent-le-Minier, ainsi que les caractéristiques isotopiques du plomb dans ces minéralisations à travers une synthèse bibliographique des données existantes ;
- l'acquisition des données nécessaires à une première réflexion sur la spéciation du plomb dans des sols prélevés par l'INERIS sur la commune de Saint-Laurent-le-Minier et les communes témoins, par le biais d'attaques chimiques séquentielles et d'analyses chimico-minéralogiques...

Ces travaux viennent en appui aux autres démarches menées par l'INERIS et l'InVS dans le cadre de l'évaluation du risque sanitaire pour la population.

## 2. Contexte géologique régional et distributions spatiales des mineralisations

### 2.1. APERÇU GÉOLOGIQUE RÉGIONAL

Il existe de nombreux travaux sur le secteur des Malines tant au point de vue géologique que métallogénique. Les plus importants sont ceux d'Orgeval (1976), de Bernard et Foglierini (1959, 1963, 1967 et 1980), de Macquar (1968 et 1988) et de Verraes (1976, 1979 et 1983).

Sur le plan géologique, la commune de Saint-Laurent-le-Minier est située à l'extrémité méridionale des Cévennes, dans une zone de horst (horst de Saint-Bresson) qui a été mobile tout au long de la période mésozoïque<sup>2</sup>, localisé à la jonction des deux domaines de sédimentations caussenard et sous-cévenol. Les mouvements du horst ont entraîné la superposition dans cette zone de plusieurs phases d'émersion qui ont provoqué deux grandes inconformités<sup>3</sup>, à l'origine des du contexte métallogénique nécessaire aux dépôts de mineralisations de type Mississippi Valley<sup>4</sup>.

Comme l'indique la Figure 1, cette zone fortement faillée s'étend principalement le long de l'accident majeur des Cévennes (secondairement de la faille de Sumène) ayant une direction générale Nord-Nord-Est à Sud-Sud-Ouest, sur une longueur de 190 km et une largeur moyenne de 10 km depuis Clermont-l'Hérault (34) jusqu'à Saint-Péray (07). **Le long de cette zone fracturée se distribuent de nombreux gîtes et d'indices à Zn-Pb-(Fe)-(Ag)-barytine-(fluorine)**. Les corps mineralisés sont généralement alignés le long des accidents N-S à NE-SW ou W-E à NW-SE.

Le contexte géologique de la partie méridionale du horst de Saint-Bresson comporte deux ensembles géologiques qui viennent en contact : le socle cévenol et la couverture mésozoïque (Figure 2).

---

<sup>2</sup> Mésozoïque : ère géologique s'étendant de 250 à 65 Ma.

<sup>3</sup> Inconformité : surface géologique représentant l'intervalle de temps d'exposition subaérienne et son équivalence subaquatique. Elle est caractérisée par une troncature d'érosion et/ou par un important hiatus.

<sup>4</sup> Mississippi Valley : mineralisation essentiellement à plomb, zinc et barytine liée à des circulations régionales de saumures dans des bassins activées par des gradients géothermiques et hydrauliques en relation des contextes paléostrucuraux spécifiques.

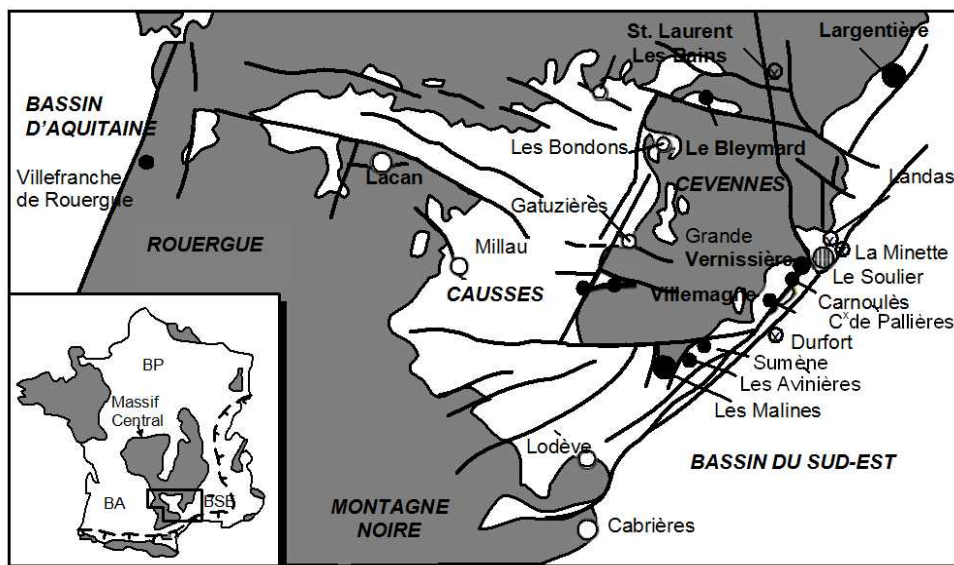


Figure 1 : Localisation des mines principales de la bordure cévenole (d'après Leach et al., 2001).

En inclusion, localisation du Massif Central, du Bassin d'Aquitaine (BA), du Bassin de Paris (BP), du Bassin du Sud-Est (BSE).

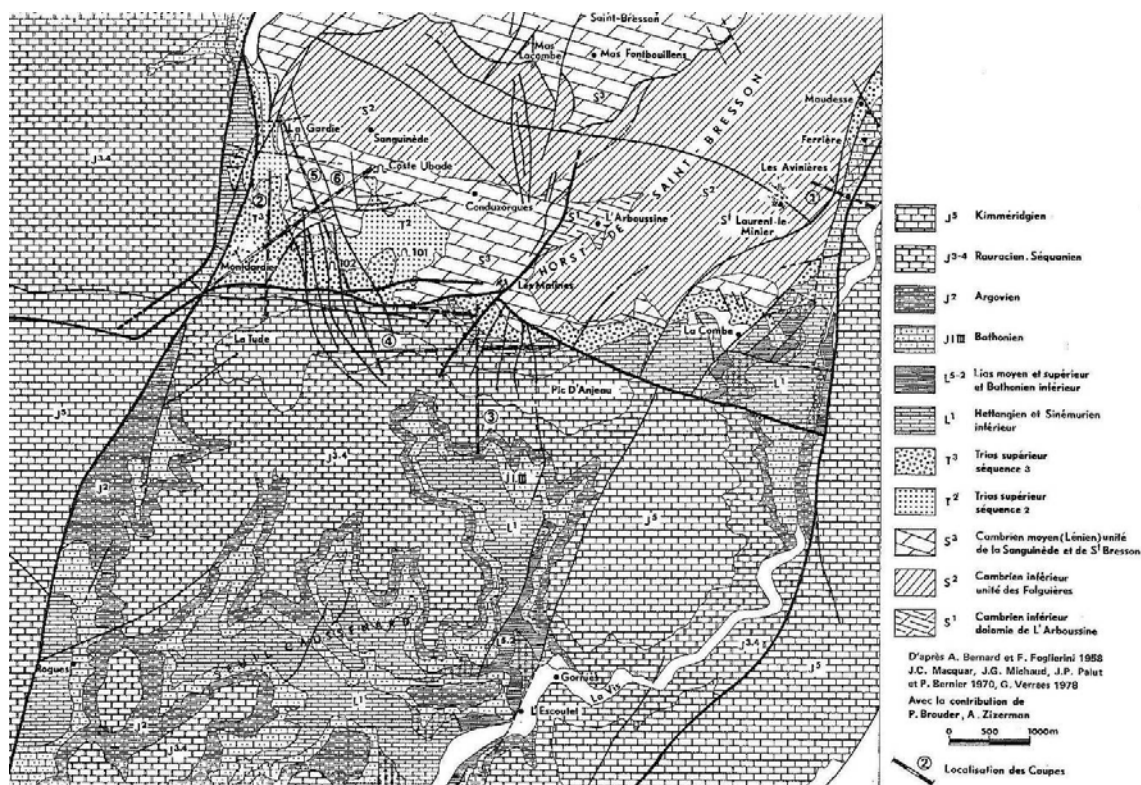


Figure 2 : Carte géologique de la partie méridionale du horst de Saint-Bresson.



## 2.2. LES MINÉRALISATIONS

L'histoire géologique de ce secteur a favorisé l'apparition de filons enrichis en Pb et Zn en relation avec la circulation de fluides hydrothermaux contemporaine de la phase de compression pyrénéenne d'âge  $\approx$  Eocène ( $55,8 \pm 0,2$  à  $33,9 \pm 0,1$  Ma) (Lewchuk *et al.*, 2001 ; Rouvier *et al.*, 2001 a et b ; Leach *et al.*, 2001). Ces minéralisations sont sous forme de disséminations stratiformes ou fissurales, de lentilles concordantes, d'amas péné-concordants ou sécants à la stratigraphie et de filons. Ces gîtes sont encaissés pour l'essentiel dans les grès ou les roches carbonatées du mésozoïque (Trias à Bathonien, soit 60 Ma). Néanmoins, la grande diversité des unités lithologiques et la complexité des réseaux de failles de ce secteur charnière entre socle ancien des Cévennes et sa bordure sédimentaire expliquent la forte dispersion et discontinuité des concentrations en Pb et Zn rencontrées dans cette zone.

L'essentiel des concentrations se trouve sur la bordure Est (bordure orientale) des Cévennes, où elles ont été évaluées par le passé à 2 Mt de plomb-zinc, environ 5 Mt de pyrite et 2 Mt de fluorite tandis que sur la bordure Ouest (bordure occidentale), seuls le plomb et le zinc ont jadis présenté un véritable intérêt économique (Macquart *et al.*, 1990).

D'après Le Guen et Combes (1988), en 50 ans, près d'un million de tonnes de minerai trié, avec des teneurs en Pb-Zn de l'ordre de 40 à 50 % métal (minerai du Bathonien), ont été extraites des amas Cambrières, Andrée, Balmès, Tunnel, Puits 4 au niveau de la concession minière des Malines et avec des teneurs de 30 % de métal à Fernand (Trias). L'essentiel de la production de 1886 à 1933, les minéralisations du Bathonien ont fourni 400 000 tonnes de métaux Pb-Zn. Le minerai était oxydé à 60 % (smithsonite<sup>5</sup>, cérusite<sup>6</sup> et goethite<sup>7</sup>) ou sulfuré à 40 % (galène et blende) avec **des teneurs de l'ordre de 40 à 50 % en Pb-Zn pour un rapport Zn/Pb de 1 à 4.**

Aux Avinières, 120 000 tonnes de calamine (hydrosilicate de zinc) ont été extraites à ciel ouvert de 1875 à 1884 et de 1910 à 1913, sans précision sur les teneurs (Le Guen et Combes, 1988).

D'après Disnar (1996), les teneurs en Pb et Zn dans les dolomies et autres roches dolomitiques varient beaucoup d'un secteur à l'autre (Tableau 1). **Les teneurs en Zn sont comprises entre < 0,1% et 39 % et les teneurs en Pb entre < 0,1 % et 5,6%.** Les différents secteurs sont indiqués sur la carte de la Figure 3.

Il est assez difficile de trouver des analyses chimiques (stream sediments, sols) dans le secteur des Malines qui est une concession privée et où l'inventaire minier national n'a pas été réalisé par le BRGM dans les années 1980. Une étude sur les sols menée par Géodéris (Baranger, 2007) a aussi montré la grande variabilité du fond

---

<sup>5</sup> Smithsonite : carbonate de zinc de formule  $ZnCO_3$

<sup>6</sup> Cérusite : carbonate naturel de plomb de formule  $PbCO_3$

<sup>7</sup> Goethite : oxy-hydroxyde de fer trivalent, de formule  $FeO(OH)$

géochimique de ce secteur. L'analyse des données indique que certaines formations apparaissent moins minéralisées en Pb et Zn, il s'agit notamment des formations de l'Oxfordien et du Kimméridgien (J5, J6 et J8 références à la carte géologique, annexe 1) et du niveau de schistes noirs ampéliteux (appelé niveau Sn) situé dans la formation Cambrienne k3-02. Ces formations se caractérisent globalement par des teneurs n'excédant pas pour le Pb et le Zn, respectivement 500 et 1 000 mg/kg. **Les formations minéralisées à des degrés divers appartiennent aux ensembles d'âge Cambrien k2 et k3-02 (à l'exception de Sn), Trias (t3-5) et Bathonien (J2). Dans les secteurs les plus minéralisés, les teneurs en Pb et Zn peuvent être supérieures au pourcent.**

Lieu	Échantillon	Zn %	Pb %	Ba %	S %
Ratoneau	R163	0,10	0,10	0,10	0,08
Ratoneau	R164	0,10	0,10	0,10	2,15
Ratoneau	R165	0,10	0,10	0,10	3,87
Ratoneau	R166	0,15	0,10	0,10	16,80
Vieille Mine	VM168	0,11	0,10	0,15	0,65
Vieille Mine	VM169	5,60	1,10	0,10	7,45
Vieille Mine	VM170	9,25	3,30	21,30	20,65
Vieille Mine	VM171	11,70	1,30	57,60	15,30
Espérance	E172	0,10	0,10	48,40	24,40
Espérance	E173A	0,10	0,10	0,22	1,43
Espérance	E173B	6,30	1,05	16,00	9,40
Espérance	E174	9,10	3,55	8,90	8,35
Montdardier	M175	5,15	0,20	0,10	3,00
Montdardier	M176	39,00	0,85	0,10	20,35
Montdardier	M177	0,15	0,10	0,10	0,09
Montdardier	M178	0,10	0,10	0,12	0,09
Montdardier	M179	12,20	1,00	0,10	16,65
Montdardier	M180	32,00	5,60	0,10	19,00
Sanguinède	S185	5,25	0,40	0,10	7,20

Tableau 1 : Localisation et teneurs des échantillons de la mine des Malines (Disnar, 1996).

Les principaux minéraux rencontrés (Brun, 1902) dans cette zone sont listés ci-dessous :

- **La calcite ( $\text{CaCO}_3$ )** dont la variété appelée pierre lithographique se trouve dans l'étage *Kimméridgien* au niveau de la Vis entre Saint-Laurent-le-Minier et Madières (Rogues).
- **La barytine ( $\text{BaSO}_4$ )** est très abondante dans le Gard. Elle se rencontre à l'état cristallisée (crête de coq) à Saint-Laurent-le-Minier, par contre on trouve de la barytine laminaire dans le terrain du paléozoïque à Crense (Montdardier) et en filonnets dans les schistes entre Saint-Laurent-le-Minier et les Malines.
- **Le gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )** est très commun dans le Gard. Aux Malines, il se rencontre en petits cristaux dans les gîtes métallifères associé avec des petits cristaux de soufre dans les cavités de blende ( $\text{ZnS}$ ) exploitée dans la dolomie du *Séquanien*.

- **La stibine ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ )** est assez répandue dans le Gard en filons dans le terrain du paléozoïque. On en rencontre à Saint-Laurent-le-Minier au niveau du quartier de la Fabrique (ancienne exploitation de stibine cuprifère).
- **La limonite ( $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )** se rencontre au niveau des dolomies *bajociennes* dans la zone de Ferrières (Saint-Laurent-le-Minier).
- **La blende ( $\text{ZnS}$ )** n'est pas rare dans le Gard et elle est presque toujours associée à la galène ( $\text{PbS}$ ) et à la pyrite ( $\text{FeS}_2$ ). On trouve de la blende compacte à Montdardier (ruisseau de la Glèpe). Aux Malines, on trouve de la blende très ferrifère (19%) dans les calcaires et les dolomies du *Séquanien*. Elle a été exploitée concurremment avec la smithsonite ( $\text{ZnCO}_3$ ) et la calamine ( $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ ).
- **La smithsonite ( $\text{ZnCO}_3$ )** se trouve dans les calcaires et les dolomies du *Séquanien* aux Malines. C'est un très important gisement, elle y est cariée, mamelonnée, terreuse, blanche ou jaune et quelquefois noire ou irisée.
- **La calamine ( $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )** se rencontre en petits cristaux dans les fissures aux Malines au niveau des dolomies du *Séquanien*. Elle y est associée au gypse et au soufre.
- **La galène ( $\text{PbS}$ )** commune à grandes ou petites facettes se trouve dans les schistes ou les calcaires primitifs au niveau de la Blaquièrre et à la Mathe (Saint-Laurent-le-Minier) et dans le ruisseau près de Crense (Montdardier). On trouve aussi aux Malines de la galène dans les calcaires et les dolomies du *Séquanien* associée avec de la smithsonite et de la blende.
- **La cérusite ( $\text{PbCO}_3$ )** se rencontre au niveau des dolomies *séquanienne* dans des terres plombeuses sous forme de cristaux isolés.
- **L'anglésite ( $\text{PbSO}_4$ )** a été trouvé dans des cavités de blende aux Malines. Elle y est associée au soufre et au gypse.
- **La chalcopryrite ( $\text{CuFeS}_2$ )** se trouve dans des schistes du paléozoïque aux Combes près de la Vis (Saint-Laurent-le-Minier) et à Crense (Montdardier) associée à de la galène.
- **La tétraédite ou cuivre gris antimonial ( $\text{Cu}_8\text{Fe}_4\text{Sb}_7$ )** se trouve dans le calcaire métamorphique au niveau du ruisseau de la Glèpe et des Flaissières (Montdardier). Ce gisement a été exploité par la Compagnie des mines de la Vieille Montagne.
- **La tennantite ( $(\text{Cu},\text{Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ )** est plus rare que la tétraédite mais elle a été trouvée dans des schistes talqueux à Saint-Laurent-le-Minier.
- **L'azurite ( $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ )** est souvent associée à la chalcopryrite. Elle a été trouvée dans le Trias au niveau de la Sanguinède (Montdardier) avec de la tétraédite.
- **La malachite ( $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ )** se trouve dans les schistes et les calcaires du paléozoïque au niveau des Combes (Saint-Laurent-le-Minier) et à Crense (Montdardier).

Les différents gisements de Saint-Laurent sont très riches en minéraux d'altération du zinc (smithsonite, calamine, blende...), souvent associés, dans une proportion moindre, à des minéraux du plomb présents sous forme carbonatée (cérusite), de

sulfure (galène) ou de sulfate (anglésite). La barytine, l'argent et des minéraux du cuivre ont également été identifiés dans ces gîtes. Ils ont constitué la principale source de minerai exploité dans le sous-sol ce secteur géographique durant plusieurs siècles qu'à une période récente. La connaissance de ces espèces minérales qui sont naturellement rencontrées dans cette zone et les ratios entre éléments métalliques observés constitue une « signature géochimique » des gisements. Dans le cas de Saint-Laurent-le-Minier, l'étude fine des minéralisations et des éléments en traces dans les échantillons de « sol » prélevés sur les sites devrait permettre de déterminer si les formes minérales observées sont probablement endogènes ou s'il s'agit de minerais ayant pour origine d'autres gisements ou ayant subi une transformation industrielle.

### **3. Les activités minières passées sur la commune de Saint-Laurent-le-Minier**

Ce chapitre reprend et complète la description des anciennes exploitations minières jadis présents sur la commune de Saint-Laurent-le-Minier, évoquée dans le rapport BRGM/RP-56454-FR.

#### **3.1. LES MINES DES MALINES (COMMUNES DE SAINT-LAURENT-LE-MINIER ET MONTDARDIER)**

##### **3.1.1. Historique**

Dès l'antiquité (II<sup>e</sup> au V<sup>e</sup> siècle après J.C.) et durant le Moyen-âge (XI<sup>e</sup> au XV<sup>e</sup> siècle), le secteur de la mine des Malines a fait objet de nombreux travaux de prospection ou d'exploitations de petites concessions (Petra-Alba, le Cornier, les Avinières, La Sanguinède, Mas Seguin, Mas Lacombe...).

C'est d'abord le fer qui est exploité dans la région au niveau de Ferrière puis les calamines sont exploitées aux Avinières et à la Sanguinède.

C'est en 1880 qu'un amas calaminaire important fut découvert au niveau du Bathonien au lieu-dit « les Malines ». L'amas baptisé « Andrée » se révéla très important et riche. Une société fût créée le 26 juin 1885 et prit le nom de Société des Mines des Malines et obtint la concession pour le plomb, le zinc et les produits connexes. En 1934, l'exploitation fermait suite à la crise économique et à l'épuisement du gisement.

L'arrêté ministériel du 9 septembre 1940 accepte la renonciation de cette Société à la concession de Saint-Laurent-le-Minier. Une partie de la surface de la concession a été reprise d'une part par la Société Minières et Métallurgique de Peñarroya (SMMP) dans le permis d'exploitation de Saint-Laurent-le-Minier institué par arrêté du 31 décembre 1952 à compter du 11 janvier 1943 et, d'autre part, dans la concession des Malines accordée par décret le 8 août 1968.

La mine des Malines exploitée par la SMMP était formée de cinq quartiers miniers autonomes dans une emprise de 3 x 2,5 km : Vieille mine, Sanguinède, Quartier 102, la Gardie et Montdardier. La SMMP (devenue METALEUROP SA) a fermé définitivement le site en 1991.

Cette concession minière aurait produit environ 800 000 t de métal (ratio Zn/Pb = 10 à 12) auxquelles s'ajoutent quelques 225 t Ag.

### 3.1.2. Les gisements du district de Saint-Laurent-le-Minier

Les différents chantiers du district des Malines (Figure 3) se situent de part et d'autre de l'inconformité socle-couverture. Les principaux gisements sont regroupés entre la « vieille mine » et la « nouvelle mine ». Au niveau de la « vieille mine », les principaux gisements sont le quartier François, les quartiers Pomégues-Espérance, le quartier Florence et le quartier Ratonnau. Et au niveau de la « nouvelle mine », les principaux gisements sont la Sanguinède, le quartier de Montdardier, la Gardie et le quartier 102.

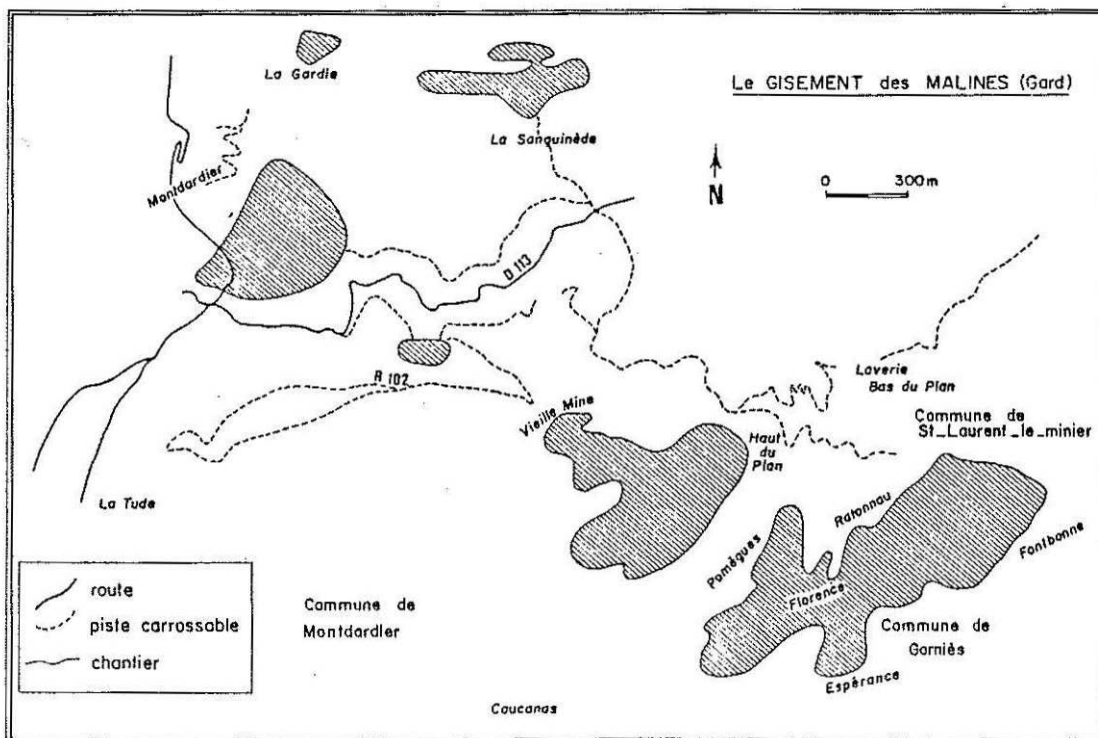


Figure 3 : Les différents chantiers du gisement des Malines sensu lato (extrait de Marini, 1984).

### 3.1.3. Nature et contexte géologique des substances exploitées

La mine se trouve dans la zone située au Nord de la faille des Malines correspondant à l'extrémité Sud-Ouest du Horst de Saint-Bresson. Elle occupe le sommet d'un haut-fond (au modelé complexe) dont l'activité tectonique s'est manifestée à plusieurs reprises au cours de l'intervalle Trias-Oxfordien. Les minéralisations sont strictement liées aux zones du haut-fond où le socle cambrien carbonaté est encapuchonné par les argilites noires organo-sulfurées du Trias. Ainsi, l'essentiel des minéralisations s'est développé non loin de l'interface entre le substrat Cambrien et le Trias. Elles sont essentiellement localisées dans des pseudos « paléo-cavités karstiques » développées aux dépens du substratum carbonaté (gîte de substitution) ou dans des réseaux de fissures qui traversent toutes les formations triasiques.

### 3.1.4. Travaux effectués

Des anciennes galeries existaient avant l'institution de la concession. Elles se situaient sur des filons de calamine et ont fait l'objet d'une exploitation. Les travaux réalisés sont disséminés sur plusieurs sites dont la Sanguinède, Mas Lacombe et Les Avinières.

La concession pour zinc, plomb et métaux connexes de Saint-Laurent-le-Minier est accordée en mars 1875 à la S.A. des Mines des Malines, s'en suit un début rapide des travaux. Partie ouest (Sanguinède) mise en exploitation à partir de 1883 (extension de la concession en 1885) par la S.A. des Zincs Français, rapidement absorbée par la précédente, puis par la Cie de la Vieille Montagne (1891). L'exploitation est très active, mais un arrêt survient en 1934. La reprise en 1941, est assurée par la société minière et métallurgique de Peñarroya (devenue Métaleurop SA en 1988) qui devient seule propriétaire vers 1965, elle fera de nouveaux travaux, en particulier sous Montdardier et Saint-Laurent. Métaleurop fermera la mine en 1991.

L'exploitation sur ces sites a été réalisée par galerie, puits, travers bancs ou encore à ciel ouvert.

Scolari (1959) indique que la production des Malines était de 800 t/j pour un tout venant de 1,5 % de Pb et de 4,5 % de Zn. Après flottation, les rendements étaient pour la galène concentrée à 59 % de Pb avec 7,5 % de Zn et pour la blende à 59 % de Zn avec 1,5 % de Pb.

Les productions métal du gîte des Malines et de ses satellites ont été estimées sur la période de 1880 à 1933 à :

- 410 000 tonnes de calamine plombeuse,
- 510 000 tonnes de blende plombeuse,
- 30 000 tonnes de galène argentifère.

De 1947 à fin 1978, la mine a produit 5 226 500 tonnes de tout venant qui ont donné 37 900 tonnes de plomb métal et 194 000 tonnes de zinc métal, le gîte plombo-zincifère des Malines étant un des plus importants d'Europe à cette époque.

### 3.1.5. Installations en surface

Au XIX<sup>e</sup> siècle, les roches minéralisées de smithsonite, cérusite, blende, galène et d'un peu de barytine, étaient triées à la main, puis enrichies par grillage dans des fours sur site avant d'être expédiées à la gare de Ganges.

Au début du XX<sup>e</sup> siècle suite à la découverte d'amas sulfurés barytiques, divers traitements minéralurgiques ont été mis en œuvre. Les minerais étaient broyés grossièrement et passaient dans des « bacs à piston ». On en tirait deux concentrés commercialisables et des « mixtes » qui faisaient l'objet de traitements complémentaires : rebroyage, grillage, tamisage... Les stériles obtenus titraient entre 16 et 18 % de zinc.

Cette récupération fut ensuite améliorée par le procédé de flottation « murex » qui utilisait l'hydrophobie des sulfures en présence d'huiles lourdes pour leur séparation. Ce procédé permettait d'abaisser la concentration des stériles à 5 % de zinc.

En 1945, la société Peñarroya construisit sur le site des Malines une usine de traitement du minerai par flottation différentielle dont la capacité de traitement fut portée progressivement de 250 tonnes à 1 200 t/j. Une digue a été installée pour retenir les boues issues de la laverie. Par le passé, la digue du bassin aurait cédé deux fois, entraînant un déversement de résidus de traitement dans la Crenze. Ces matériaux se sont ensuite déposés dans les zones submergées en bordure du cours d'eau.

Aujourd'hui, tout le versant de la montagne des Malines est bouleversé par des pistes, des haldes, des excavations et une dizaine d'entrées de galeries encore visibles. Sur l'ancien site, subsistent 2 des 3 fours circulaires à grillage de la calamine (smithsonite) et sur le site inférieur, un bâtiment (ancien bureau de la mine), une station récente de traitement des eaux d'exhaure et un vaste bassin de décantation des boues de la laverie (plus de 600 m de long et jusqu'à 200 m de large) qui a été revégétalisé.

### **3.2. LA MINE DES AVINIÈRES (COMMUNE DE SAINT-LAURENT-LE-MINIER)**

#### **3.2.1. Historique**

Initialement, cette mine faisait partie de la concession de Saint-Laurent-le-Minier.

#### **3.2.2. Nature et contexte géologique des substances exploitées**

La mine des Avinières se situe près de deux grandes failles normales Sud Sud-Ouest à Nord Nord-Est qui séparent différents panneaux d'une épaisseur à l'affleurement de quelques centaines de mètres (Figure 4). À l'ouest, le socle schisteux, puis le Trias de puissance réduite sur lequel reposent en discordance les dolomies du Bathonien. À l'Est les calcaires du Jurassique supérieur. Le panneau minéralisé a été reconnu sur environ 200 mètres de long, au Nord jusqu'à l'affleurement des marno-calcaires de l'Argovien et au Sud, jusqu'au coude du chemin de Saint-Laurent-le-Minier à Maudesse, près de la Matte où la dolomie apparaît stérile.

Les minéralisations forment des amas stratiformes qui ont été exploités de 1871 à 1884 pour le fer, le zinc et le plomb. Seule la zone oxydée a été exploitée et les travaux n'ont été que superficiels car les recherches en profondeur n'ont pas mis en évidence de concentrations ayant une importance économique. Les minéraux primaires étaient la pyrite et la blende (abondante) et la galène (fréquente) ; les minéraux secondaires de la zone étaient la limonite et la calamine.



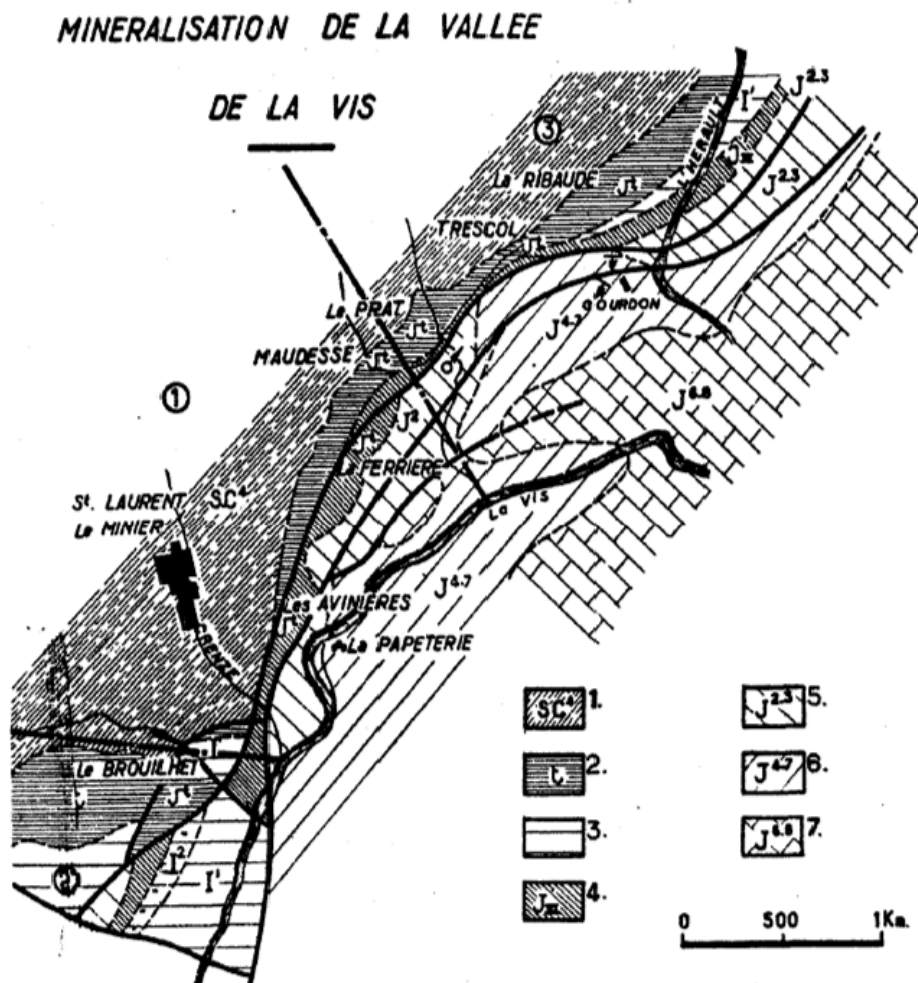


Figure 4 : Schéma cartographique du système de failles de la vallée de la Vis (d'après Bernard, 1958).

1-Schistes acad-ordovicien, 2-Trias réduit, 3-Dolomie cubique hettangien, 4-Bathonien supérieur dolomitique, 5-Calcaires marneux et marnes du Callovo-Argovien et Rauracien, 6-Séquanien et Kimméridgien, 7-Portlandien.

### 3.2.3. Travaux effectués

Sur l'exploitation à ciel ouvert des Avinières, on n'a guère de renseignements précis. Les travaux furent uniquement superficiels ; une quantité importante de haldes (terril des Avinières) recouvre le flanc de la colline à proximité des extractions.

Les déblais calaminaires des Avinières ont été récupérés et traités dans l'usine de traitement des calamines de la Papeterie (fin du XIX<sup>e</sup> au début du XX<sup>e</sup> siècle).

Entre 1873 et 1911, elle a produit 170 000 tonnes de calamine et 13 000 tonnes de blende soit approximativement 40 000 t de métal (ratio Zn/Pb = 15).

### 3.2.4. Installations en surface

Au niveau du hameau de la Papeterie, l'inventaire général du patrimoine fait par Mérimée mentionne l'existence en 1857 d'une « Usine à fer » sur la rive droite de la Vis comprenant un four à grillage pour le minerai sulfuré, un haut fourneau à charbon de bois, une machine soufflante hydraulique et un four à réverbère. Cette usine fut reprise en 1874 par la Société des Mines de Zinc qui deviendra successivement La Vieille Montagne (1885), Jules Bonnaud (1890), S.A. des Mines des Malines (1900) et S.A. Peñarroya vers 1965. Dès 1874, deux fours à grillage sont construits en rive gauche et trois fours à réverbère pour le zinc à la place du haut fourneau. Il a été édifié divers autres bâtiments (bureau, hangars, logement du surveillant et laboratoire), une voie ferrée particulière pour liaison avec la laverie située au pont de la Meuse à 500 m en amont (1900) et une centrale électrique mixte (hydraulique et thermique) à 400 m en aval (1909). Les fours ont été arrêtés vers 1950 après la construction des nouveaux ateliers des Malines. Ensuite, les fours et les parties industrielles ont été démolis.

Vers 1925, une ancienne moulinerie de soie fut transformée en annexe comme atelier de l'usine à zinc qui se situait à côté. Après 1955, ce bâtiment a été réaménagé en logements. Les parties industrielles situées en bord de Vis ont été détruites par la crue de 1958.

En aval, l'usine de préparation de produit minéral (lavage par flottation de minerai de zinc) de la Ferrière au lieu-dit Pont de Mange-Châtaigne a été mise en service vers 1910 par la Société Financière des Mines des Malines. L'usine fut reprise vers 1922 par la S.A. Minerais et Métaux qui agrandit le site (nouvelle pompe, station de transport aérien par téléphérique du minerai depuis la mine de Malines) et la mise en conformité avec les règlements (création de bassins de décantation). Le site fut arrêté en 1926. Les bâtiments ont été démolis en 1936. Il subsiste les vestiges importants en flanc de colline du site et les ruines d'une petite maison ayant servi de laboratoire près du pont.

### 3.3. SYNTHÈSE EN TERME DE RISQUES ET D'ENJEUX D'AMÉNAGEMENT

Faisant suite à des installations artisanales de traitement du minerai depuis l'antiquité, la commune de Saint-Laurent-du-Minier a accueilli deux exploitations modernes d'extraction et de transformation des minerais à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle et dans le courant du XX<sup>e</sup> siècle. Les séquelles de ces activités sont encore visibles dans le paysage au niveau de la vallée de la Vis (terril des Avinières, bassins de décantation, ruines de l'ancienne usine au Pont de Mange-Châtaigne) et dans la partie amont de la vallée de la Crenze (haldes sur les versants, bassins de décantation des boues de la laverie).

L'activité minière peut être à l'origine de pollution provenant de plusieurs sources, d'une part, des résidus solides de l'extraction :

- haldes de stériles rocheux ;
- boues de laverie, qui sont les rejets de la chaîne de traitement du minerai. Ces résidus stockés dans les bassins de décantation contiennent encore généralement quelques pour-cents des phases minérales que l'on souhaité concentrer ;

- et d'autre part, la production d'effluents miniers (d'exhaure) plus ou moins chargés en métaux.

Les zones de dépôts de stériles miniers et les aires de stockage des anciens rejets de laveries présentent un risque pour l'environnement à plusieurs titres : glissement, érosion, envollement de particules et entrainement vers les sols et sédiments des cours d'eau avec transport des contaminants sur de longues distances.

L'ancienne activité métallurgique est susceptible d'avoir entraîné une pollution des sols par retombées atmosphériques des cheminées, mais aussi par la dispersion par le vent de particules en provenance des stocks de concentrés de minerais ou de scories de fusion.

À Saint-Laurent-le-Minier, le réaménagement le plus sensible qui a succédé à ces activités, se situe certainement au niveau du hameau d'habitations de la Papeterie. Outre le réaménagement de l'ancien bâtiment annexe de l'usine de fer en logements, des pavillons ont été construits à l'emplacement des anciens bâtiments de l'« Usine à fer » sur la rive droite de la Vis. En rive gauche de la Vis en contrebas du terril des Avinières, une habitation isolée est située à proximité des ruines d'un four à grillage de minerai et de deux bassins de décantation dont la surface est à nu.

Au niveau du Bourg, les deux ruptures de la digue de stériles des Malines ont, par le passé, conduit à la sédimentation de dépôts fortement minéralisés en bordure de la Crenze. Ces zones comportent, en particulier, des parcelles cultivées en potager.

Ces différents secteurs ont fait l'objet des prescriptions réglementaires limitant leurs usagers ces dernières années (cf. rapport BRGM/RP-56454-FR).



## 4. Caractérisations isotopiques plomb dans ce secteur géographique

### 4.1. LES ISOTOPES DU PLOMB

Dans le milieu naturel, le plomb possède quatre isotopes :  $^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ . L'isotope de masse 204 est l'isotope non radiogénique, il est dit « isotope stable ». Les trois autres isotopes ( $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ) sont radiogéniques et proviennent respectivement de la désintégration de  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  et  $^{232}\text{Th}$ , comme tout processus de désintégration cette évolution naturelle se fait selon une unité de temps appelé période correspondant à la disparition de la moitié des éléments radiogéniques (Figure 5).

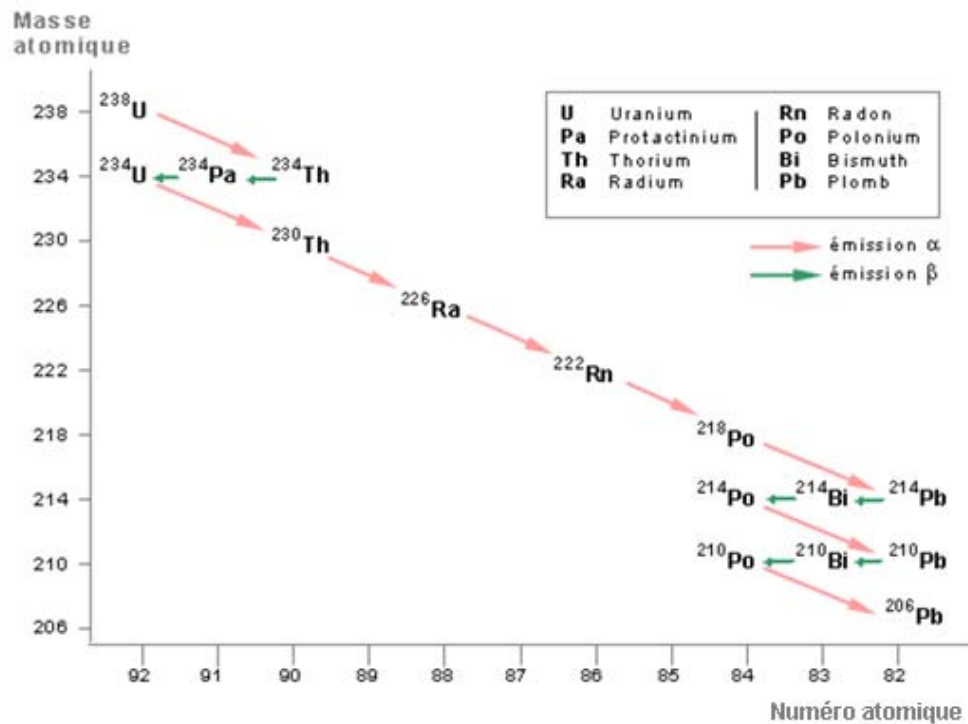


Figure 5 : Décroissance radioactives de  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  et  $^{232}\text{Th}$  en  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ .

Sur la Terre, les divers réservoirs contenant du plomb possèdent des compositions isotopiques variables, qui dépendent des teneurs respectives des éléments pères, de leurs fractionnements et enfin de l'âge de formation ou de mise en place de ce plomb dans chaque réservoir (la gamme de variations des compositions isotopiques des différentes sources géologiques est importante).

Les abondances relatives des isotopes du plomb sont généralement exprimées en rapports isotopiques  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  et  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , c'est-à-dire sous la forme de rapports normalisés à l'isotope  $^{204}\text{Pb}$  non radiogénique dont l'abondance ne varie pas (isotope stable). Dans la pratique, les rapports isotopiques  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  et  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ , sont plus faciles à déterminer que les autres rapports à cause de la faible abondance du  $^{204}\text{Pb}$  (1,4 % du plomb total) et sont souvent utilisés dans les études environnementales comme traceur des différentes origines du plomb.

L'analyse isotopique du plomb et quelques applications dans le domaine minier sont détaillés en annexe 2.

## 4.2. UTILISATION DE LA SIGNATURE ISOTOPIQUE DU PLOMB DANS L'ENVIRONNEMENT

Outre leur utilisation en tant qu'outil de datation, les isotopes du plomb sont aussi des marqueurs et des traceurs d'origine, ils sont largement utilisés en géologie, métallogénie et dans le domaine de l'environnement dans le but d'identifier les sources de contamination de l'environnement par le plomb.

Ainsi, la composition isotopique du plomb varie en fonction du rapport chimique initial U/Pb (rapport dit père/fils) et de l'âge de son gisement d'extraction. De ce fait, **le plomb anthropique** par exemple dispersé dans l'atmosphère par différents processus (incinération, combustion...) **conserve la signature isotopique de son minerai d'origine ou du mélange dont il est issu (le recyclage du plomb est un facteur important à prendre en compte)**, lequel diffère assez souvent du plomb endogène local.

Il est aussi important de rappeler que, dans le cas du plomb, cet élément est suffisamment lourd pour qu'aucun fractionnement isotopique ne se produise lors des processus industriels de préparation des matériaux en plomb auxquels il peut être soumis. Ainsi, la composition isotopique après tout processus de fabrication est identique à celle du minerai originel, ce qui entraîne une certitude dans l'identification des sources.

La méthode consiste à comparer les rapports isotopiques de l'échantillon dont on cherche à identifier l'origine à ceux des différentes sources potentielles de contamination, de sorte qu'il est possible de distinguer les pollutions au plomb liées à l'utilisation de l'essence, dans des peintures ou aux émissions industrielles et/ou agricoles par rapport au fond géochimique local.

Pour illustrer ce propos, l'exemple ci-après concerne une étude réalisée par Roy et Negrel (2001) qui a abordé la signature isotopique en plomb dans des eaux de pluie du Massif central. Ces auteurs ont montré que cette signature pouvait être expliquée par un modèle de mélange à plusieurs pôles : contribution du fond géochimique naturel, apports en hydrocarbures liés aux activités industrielles et agricoles et apports liés aux déchets miniers (Figure 6).

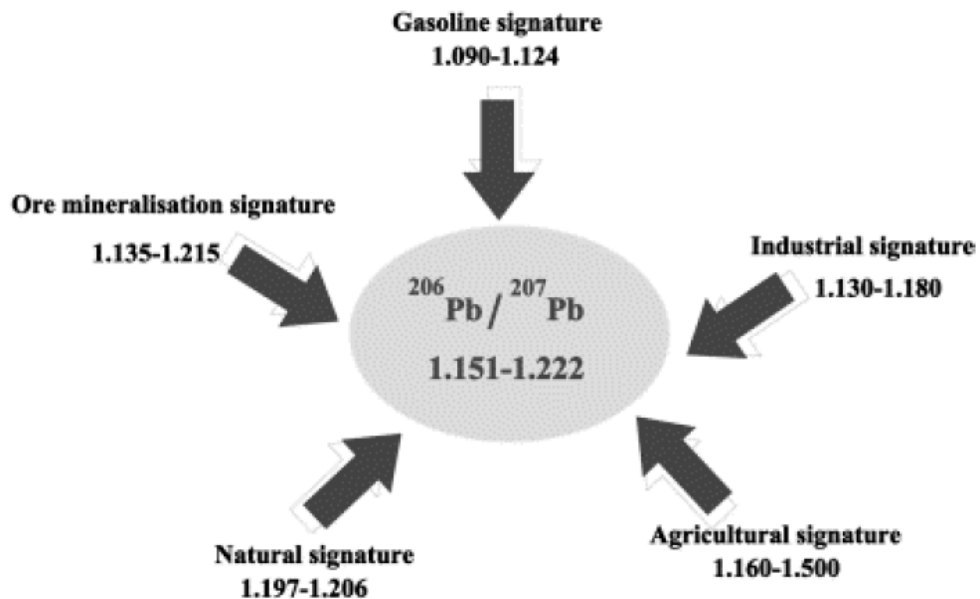


Figure 6 : Résumé des rapports isotopiques  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  des différentes sources contribuant signature isotopique en plomb dans des eaux de pluie du Massif central (d'après Roy et Négrel, 2001).

Par ailleurs, l'analyse isotopique a déjà été utilisée au cours d'enquêtes épidémiologiques sur l'exposition au plomb des enfants. L'étude des rapports isotopiques du plomb présent dans des échantillons de sang et dans des échantillons de peintures, poussières et eau du robinet, recueillis au cours d'investigations de cas de saturnisme infantile, a aidé à déterminer les sources principales d'exposition. La mise en œuvre de cette méthode peut présenter un intérêt dans les situations de persistance d'une plombémie élevée malgré des actions de réduction de l'exposition ou pour apporter un élément de preuve, soit pour faire progresser la connaissance scientifique, soit dans le cadre d'une expertise judiciaire (InVS, 2005).

Dans certains contextes, l'utilisation de traceurs isotopiques peut donc être pertinente pour aider à définir une origine ou l'étendue d'une pollution dans les sols, l'air ou les eaux.

Les trois méthodes d'analyse isotopique qui sont communément utilisées aujourd'hui, sont :

- la spectrométrie de masse à thermo-ionisation (TIMS) ;
- la spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS) ;
- la spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif et à un système multi-collecteur (ICP-MS-MC).

Pour les exploitants industriels utilisant des minerais ayant des signatures de plomb différentes de celles mesurées dans l'environnement naturel (c'est-à-dire avec des rapports isotopiques différents d'environ 2 % ou plus), la précision de la méthode ICP-

MS est adéquate pour identifier la source. Mais une précision dans certains cas de l'ordre de 0,1 % est nécessaire pour identifier avec certitude les apports des différentes sources contribuant à la signature isotopique en plomb dans le milieu. Les méthodes TIMS et ICP-MS-MC peuvent atteindre ce niveau de précision requis.

Toutefois, **cette méthode ne permet pas de répondre lorsque plusieurs sources d'origine commune concourent à l'exposition (cas des multi-sites industriels émetteurs) ou lorsque certaines sources ont des signatures isotopiques proches.**

Pour distinguer et quantifier les différentes sources industrielles ou naturelles, l'utilisation des isotopes du plomb comme traceur de son origine dans les milieux implique préalablement des caractérisations fréquentes, complètes et précises des signatures isotopiques parentales<sup>8</sup> pour chacune des sources potentielles d'émission à l'origine des contaminations.

### **4.3. ISOTOPES DU PLOMB ET MINÉRALISATIONS DANS LA BORDURE CÉVENOLE**

L'histoire récente de l'exploration des ressources minérales, particulièrement celles des éléments métalliques, est intimement liée avec l'utilisation de traceurs géochimiques dans lesquels les isotopes du plomb jouent un rôle primordial (Koeppel, 1984 ; Gulson, 1986 ; Marcoux, 1986). À l'échelle de la France, le Massif central est le siège de nombreuses minéralisations Pb-Zn-Ag, Sb..., pour beaucoup étudiées via les isotopes du plomb (Brévar *et al.*, 1982 ; Marcoux et Brill, 1986 ; Le Guen *et al.*, 1989 ; 1991 ; Lancelot *et al.*, 1984 ; Lévêque *et al.*, 1988). Les galènes et pechblendes sont des minéraux de prédilection pour l'application de ce système isotopique (Lancelot *et al.* 1971 ; Lancelot et Vella, 1989) en appui à la recherche métallogénique<sup>9</sup>.

D'autres recherches ont utilisé les isotopes du plomb pour identifier la période des exploitations minières, au cours des temps dans la région (au temps médiévaux par exemple, voir Baron *et al.* (2006) pour la zone d'investigation).

Les données bibliographiques utilisées ont été rassemblées dans l'annexe 3 de ce rapport. Elles sont principalement issues des travaux de :

- Lancelot *et al.* (1971) et Brévar *et al.* (1982) ;
- Marcoux (1986) ;
- Le Guen *et al.* (1989) ;
- Caron (1994).

---

<sup>8</sup> Également des signatures multi-isotopiques, c'est-à-dire de l'utilisation de plusieurs traceurs isotopiques aux propriétés complémentaires (Carbone/Azote/Strontium/Plomb).

<sup>9</sup> Métallogénie : science qui étudie les mécanismes de formation des gisements métallifères et se propose de définir des outils méthodologiques et des guides de prospection utilisables par les explorateurs et prospecteurs miniers.



Ainsi, la Figure 7 montre les rapports  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  vs.  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  et  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  vs.  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  des minéralisations de la zone des Malines qui ont été compilés à l'issue de cette recherche bibliographique. Ces données sont les valeurs moyennes des travaux cités précédemment. L'incertitude sur chaque valeur moyenne correspond à l'écart type sur la valeur moyenne. Globalement, les données en  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  vs.  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  sont totalement recouvrantes. Il en est de même pour  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  vs.  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , seule la valeur en  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  issue de Lancelot *et al.* (1971) est différente de l'ensemble des autres études.

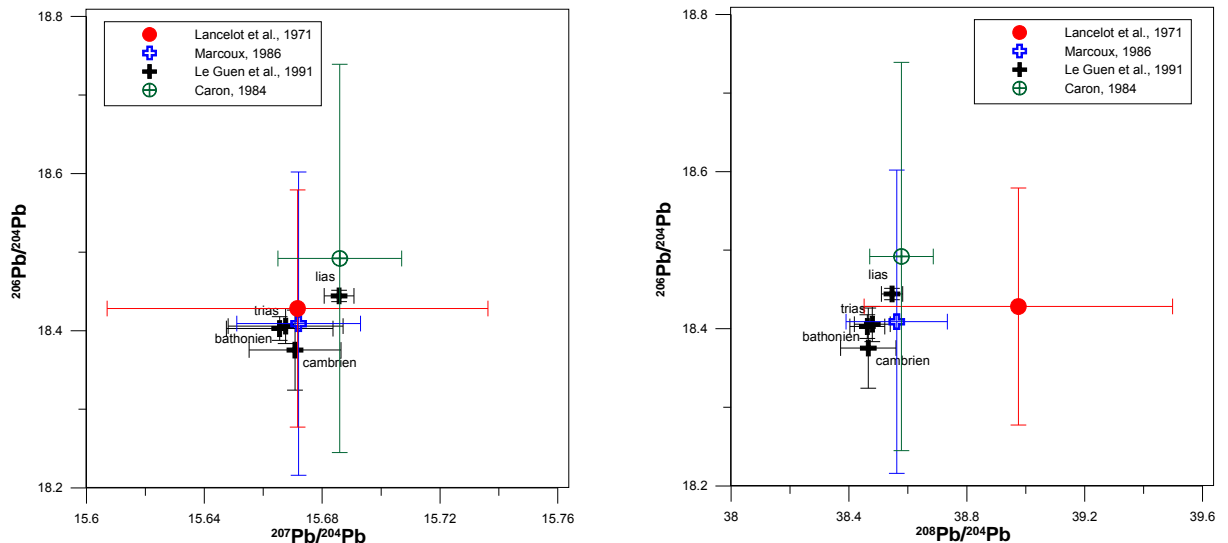


Figure 7 : Compositions isotopiques moyennes en plomb des différents types de minéralisations de la zone des Malines (d'après Lancelot *et al.*, 1971 ; Marcoux, 1986 ; Le Guen *et al.*, 1991 et Caron, 1994).

Enfin, il est à noter l'étude de Sinclair *et al.* (1993) qui réinterprète les données isotopiques en Pb de cette zone et conclut à une simple évolution d'un segment crustal<sup>10</sup> tout en établissant des âges aux trois événements structurants. Remarquons en particulier que le modèle proposé est en accord avec une homogénéisation de la source du plomb et donne un âge Kimméridgien ( $-155,7 \pm 4$  à  $-150,8 \pm 4$  Ma) pour les minéralisations de la zone des Malines.

Les gammes de valeurs rassemblées dans la Figure 7 caractérisent la signature plomb issu du pôle « fond géochimique naturel » (endogène) dans la zone des Malines.

<sup>10</sup> Crustal vient de croûte par opposition à mantellique qui vient de manteau : i) la croûte terrestre est la partie superficielle et solide du matériau dont est faite la Terre ; ii) le manteau terrestre représente un peu plus de 80 % du volume de la Terre et environ 65 % de sa masse. Il est séparé de la croûte par la discontinuité de Mohorovicic (terme fréquemment abrégé en moho), et du noyau par celle de Gutenberg. Ces discontinuités marquent un contraste de densité entre les couches qu'elles séparent et portent chacune le nom du sismologue qui les a découvertes.

#### 4.4. EXEMPLE DE TRAÇAGE DE L'IMPACT DES MINÉRALISATIONS SUR LES EAUX DE SURFACE DANS LA ZONE DES MALINES

L'approche par l'étude des rivières est un des moyens d'appréhender la répartition spatiale des impacts des exploitations (Savary, 1991 ; Barriere, 1994). Savary (1991) a prélevé des échantillons d'eau sur le stérile, à l'exhaure de la galerie La Gardie et 106, des suintements de Saint-Laurent-le-Minier, de la minéralisation de Cadènes et des différentes rivières Crenze (drainant Les Malines) et Vis (amont, mélange) comme illustré sur la Figure 8.

La source Verdier qui draine les formations du Cambrien et représente un point zéro. Cette source a un rapport  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  de 18,086, plus bas que l'ensemble des points des zones minéralisées ( $18,37 < ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} < 18,47$ ). La rivière Vis a un rapport  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  qui augmente avec l'apport de la Crenze qui draine les minéralisations dans sa partie amont (Figure 9). La source Seguin, prélevée par Barriere (1994), également située en dehors du domaine minéralisé présente pourtant un rapport  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  proche de celui de la zone minéralisée (18,41) peut être en liaison avec plus des minéraux sulfurés.

Localisation sources	composition isotopique	
	206/204	207/204
VERDIER	18,086	15,582
	$\pm 0.006$	$\pm 0.004$
LA GARDIE	18,470	15,682
	$\pm 0.005$	$\pm 0.004$
CADENES	18,442	15,617
	$\pm 0.007$	$\pm 0.004$
EXHAURE	18,378	15,622
	$\pm 0.028$	$\pm 0.021$
GALERIE 406	18,471	15,653
	$\pm 0.013$	$\pm 0.009$
CONDUZORGUES	18,393	15,651
	$\pm 0.009$	$\pm 0.007$
PLANQUE	18,494	15,724
	$\pm 0.011$	$\pm 0.009$
ST LAURENT	18,424	15,636
	$\pm 0.010$	$\pm 0.009$
VIS mélange	18,405	15,674
	$\pm 0.009$	$\pm 0.007$
VIS AMONT	18,333	15,756
	$\pm 0.016$	$\pm 0.014$
VIS AV AL	18,432	15,667
	$\pm 0.005$	$\pm 0.003$

Figure 8 : Données des rapports  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  et  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  des échantillons d'eau de la zone des Malines, d'après Savary (1991).

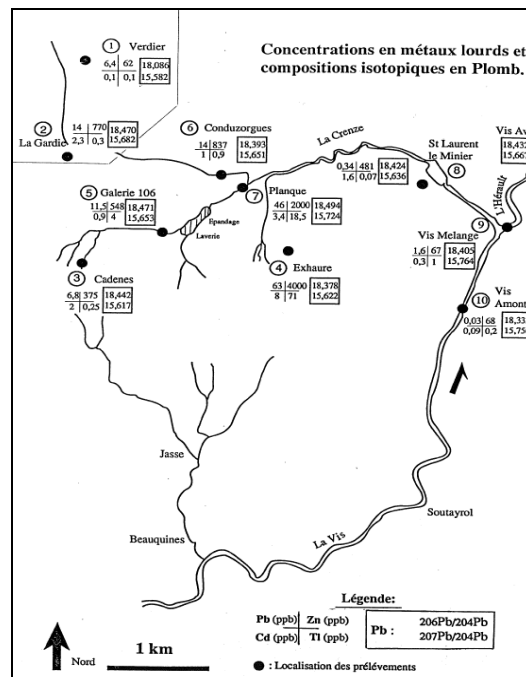


Figure 9 : Représentation des données des rapports  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  et  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  des échantillons d'eau de la zone des Malines, teneurs en Pb, Cd, Zn et Tl, d'après Savary (1991).

#### **4.5. INTÉRÊT DE LA SIGNATURE ISOTOPIQUE DU PLOMB DANS LE CAS DE LA COMMUNE DE SAINT-LAURENT-LE MINIER**

L'intérêt d'une étude isotopique du plomb est d'identifier l'origine et de quantifier les différentes sources naturelles ou anthropiques de cet élément dans l'environnement. Ainsi, la signature isotopique du plomb dans le sang des personnes ayant une plombémie élevée pourrait permettre de distinguer les sources et les voies de contaminations potentielles de ces personnes à travers l'analyse des isotopes du plomb :

- dans les particules en suspension dans l'atmosphère ou des poussières intérieures aux habitations concernant la voie d'exposition par inhalation ;
- ou dans les sols superficiels (mode de contamination par portage mains-bouche en particulier), dans l'eau du réseau de distribution publique ou encore dans les denrées alimentaires (légumes, fruits, œufs, lait...) pour la voie d'exposition par ingestion.

L'étude des isotopes du plomb dans ces différentes matrices démontrerait principalement si cet élément provient d'émission de sources naturelles, du trafic routier ou de matériaux issues de produits manufacturés (insecticides, pigments pour les peintures, vernis, matières plastiques...), voire un mélange de ces différentes sources.

Néanmoins, la mise en œuvre de cette approche à Saint-Laurent-le-Minier sera limitée du fait que le plomb endogène a fait l'objet d'une exploitation minière et industrielle sur place. L'analyse isotope du plomb ne permettra pas de distinguer le plomb endogène aux formations géologiques de celui contenu dans le minerai extrait de ces formations et transformé dans les anciennes installations industrielles implantées sur site ; les isotopes conservant la signature de leurs minerai d'origine. Néanmoins, l'analyse isotopique combinée avec la caractérisation minérale des espèces porteuse de l'élément plomb pourrait lever cet obstacle à l'identification des sources de contamination dans les milieux.



## 5. Analyse de spéciation du plomb

### 5.1. DÉFINITION ET INTÉRÊT DE LA SPÉCIATION CHIMIQUE

La spéciation chimique d'un élément définit sa forme physico-chimique (état d'oxydation, complexes, forme ionique, structure moléculaire, liaisons de surfaces...) ou la phase porteuse (support minéral ou organique), dans laquelle il se trouve. L'analyse de la spéciation d'un élément peut être définie comme la détermination de la distribution de cet élément sous ses différentes formes physico-chimiques qui, réunies, donnent sa concentration totale.

Les connaissances acquises sur les éléments métalliques montrent qu'il existe des différences importantes entre les diverses formes ou espèces d'un même élément tant en ce qui concerne leurs propriétés toxicologiques que leur comportement dans l'environnement ou de leur mobilité et biodisponibilité potentielle, définissant ainsi leur capacité à contaminer des ressources en eau ou à infiltrer la chaîne alimentaire.

Aussi, l'évaluation de l'impact sur l'environnement d'un élément métallique risque d'être imparfaite, voire erronée, si elle se base uniquement sur la teneur totale en métal, sans prendre en compte sa spéciation, c'est-à-dire les différentes formes physico-chimiques de l'élément mises en jeu.

### 5.2. LA SPÉCIATION DU PLOMB

Le plomb existe sous les états d'oxydation 0, +II et +IV, mais dans l'environnement, il est principalement sous l'état +II, le plus stable thermodynamiquement dans les conditions de surface. Le degré +IV n'existe que dans des conditions extrêmement oxydantes, rarement rencontrées dans l'environnement naturel.

Ainsi, le plomb est présent dans de nombreux minéraux sous le degré d'oxydation +II et ne se rencontre que rarement à l'état natif. **Les principaux minéraux porteurs de plomb, sont des sulfates (anglésite :  $\text{PbSO}_4$ ), des carbonates (cérusite :  $\text{PbCO}_3$ ), des oxydes (oxyde, dioxyde, tétraoxyde), des hydroxydes ( $\text{Pb(OH)}_2$ ), des sulfures (galène ( $\text{PbS}$ )) ou encore des phosphates** (Figure 10).

L'ensemble de ces minéraux présente une faible solubilité à l'eau.

Minéraux	Formule chimique
Anglésite	PbSO <sub>4</sub>
Galène	PbS
Boulangérite	Pb <sub>5</sub> Sb <sub>4</sub> S <sub>11</sub>
Franckéite	Pb <sub>5</sub> Sn <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>14</sub>
Cérusite	PbCO <sub>3</sub>
Crocôite	PbCrO <sub>4</sub>
Chlorure de plomb	PbCl <sub>2</sub>
Bromure de plomb	PbBr <sub>2</sub>
Hydroxyde de plomb	Pb(OH) <sub>2</sub>
Litharge	PbO
Minium	Pb <sup>2+</sup> <sub>2</sub> Pb <sup>4+</sup> O <sub>4</sub>
Pyromorphite	Pb <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl
Hydroxypyromorphite	Pb <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> OH
Fluoropyromorphite	Pb <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F
Arseniate de plomb	Pb <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
Plumbogummité	PbAl <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>5</sub> ·H <sub>2</sub> O
Raspite	PbWO <sub>4</sub>
Wulfénite	PbMoO <sub>4</sub>
Vanadinite	Pb <sub>5</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl

Figure 10 : Liste des principales phases minérales naturelles contenant du plomb.

### 5.2.1. Sulfures, sulfates, carbonates, phosphates et oxydes

La galène, la cérusite et l'anglésite constituent les trois principaux minerais de plomb présents dans l'environnement, la galène<sup>11</sup> étant de loin le plus abondant. Elle est souvent associée à d'autres minéraux, en particulier à ceux contenant du zinc et du cadmium.

Les phosphates de plomb ont également été identifiés dans des sols contaminés. Il s'agit des composés du plomb parmi les moins solubles (groupe des pyromorphites).

Parmi les oxydes, on trouve l'oxyde de plomb PbO. Il peut être obtenu lors des étapes de grillage du minerai de plomb. Dans certains cas, son oxydation aboutit à la formation de l'oxyde plombo-plombique Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (encore appelé minium).

Dans les solutions fortement alcalines, la dissolution du Pb (et oxydation) aboutit à l'espèce HPbO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Le minimum de solubilité se situe à pH 9,34. On rencontre également le dioxyde de plomb PbO<sub>2</sub>. Il peut provenir de la combustion de déchets (huiles usagées) ou de la métallurgie (production d'aciers). Il est insoluble en solutions neutres et en solutions modérément acides ou modérément alcalines. Il est faiblement soluble

<sup>11</sup> L'extraction industrielle du plomb est principalement effectuée par grillage de ce minéral et réduction de l'oxyde de plomb ainsi obtenu.

en solution très acide, et se dissout sous la forme  $Pb^{2+}$ . Par contre, il est très soluble en solution fortement alcaline. Dans ce dernier cas, sa dissolution aboutit à  $PbO_3^{2-}$ .

Le plomb peut également être déposé dans l'environnement associé à des scories vitreuses issues de procédés métallurgiques où il est piégé dans le verre silicaté (Morin *et al.*, 1999).

### **5.2.2. Le plomb fixé à la surface des constituants du sol**

Le cation  $Pb^{2+}$  présente une forte affinité pour un grand nombre de sites de surface des constituants des sols. Il peut s'agir des argiles, de la matière organique ou des oxydes de fer. Plusieurs études ont mis en évidence une très forte affinité de ce cation pour les oxydes de manganèse (Morin *et al.*, 1999 ; Bataillard, 2002). Les différents mécanismes d'interaction de surface incluent l'adsorption en surface de composés organiques, la chimisorption et l'inclusion dans le réseau cristallin des minéraux. Ces trois mécanismes sont prépondérants dans la plupart des sites contaminés de manière diffuse (cas des retombées atmosphériques par exemple) et pour des concentrations totales pouvant atteindre 2 000 mg/kg (Morin *et al.*, 1999).

### **5.2.3. Stabilité et corrosion du plomb**

La corrosion chimique du plomb métallique est très lente. Lorsqu'une particule de plomb est mise en contact avec l'atmosphère, cette corrosion est limitée par la formation d'une couche d'oxyde ( $PbO$ ) ou de cérusite ( $PbCO_3$ ) qui se forme rapidement à la surface.

D'un point de vue thermodynamique, le plomb métallique est stable par rapport à des solutions neutres ou alcalines exemptes d'oxydants. Il peut par contre être dissous par des solutions acides oxydantes avec libération de l'ion plombeux  $Pb^{2+}$  qui dans certaines conditions chimiques, et notamment de pH va pouvoir s'associer avec des carbonates, des sulfates, des oxydes ou des hydroxydes (Figure 11).

En milieu réducteur, sa solubilité est limitée par la précipitation du sulfure de plomb ( $PbS$ ). En conditions oxydantes, le plomb est nettement plus soluble et précipite sous forme d'anglésite ( $PbSO_4$ ), qui est très stable même à pH très acide ou de cérusite ( $PbCO_3$ ) en milieu carbonaté.

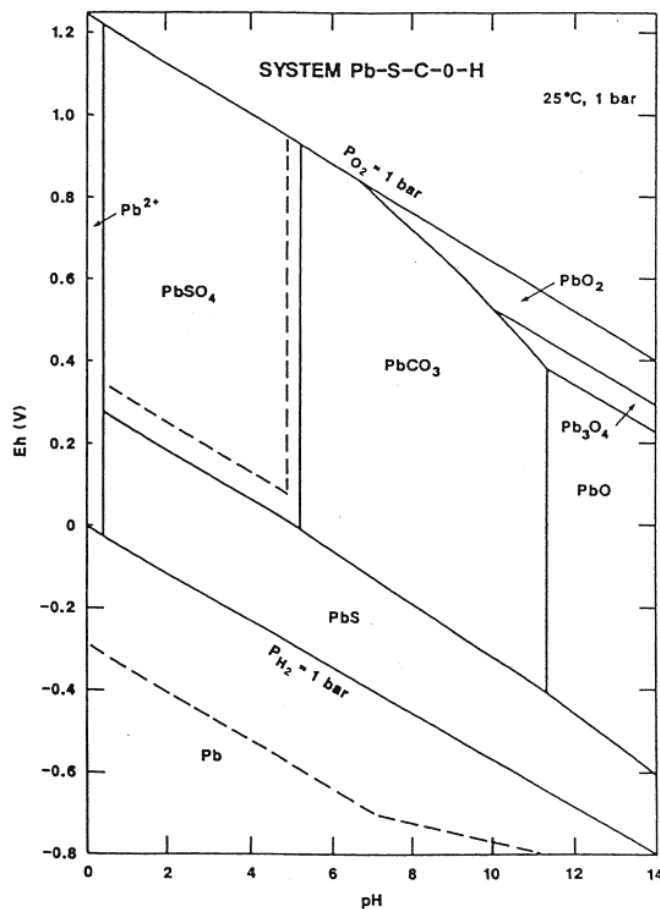


Figure 11 : Diagramme pH/Eh du système Pb-S-C-O-H à 25 °C et à une pression de 1 Bar ( $Pb = 1.10^{-6} \text{ mol/L}$ ,  $S = 1.10^{-3} \text{ mol/L}$ ,  $C = 1.10^{-3} \text{ mol/L}$ )

#### 5.2.4. Spéciation en phase aqueuse

Dans la phase aqueuse, le plomb peut être présent soit sous forme d'ions libres ( $Pb^{2+}$ ) soit sous forme de complexes. Sa concentration dans les eaux naturelles reste généralement très basse (de l'ordre de 1 à 10  $\mu\text{g/L}$ ). Comme pour l'ensemble des éléments chimiques, sa spéciation en phase aqueuse, et donc sa solubilité, est fortement contrôlée par les deux paramètres que sont le pH et le potentiel rédox (Figure 12) ainsi que par le type et la concentration d'agents complexants présents dans la solution.

La zone du diagramme pH/Eh où le plomb se trouve sous la forme d'ion libre soluble  $Pb^{2+}$ , c'est à dire susceptible de migrer dans le sous-sol et les eaux souterraines, est extrêmement restreinte (faible pH et conditions oxydantes). En milieu oxydé, ce sont les carbonates et les phosphates qui sont généralement considérés comme responsables de la rétention du plomb tandis qu'en milieu réducteur, c'est surtout la galène (PbS) qui limite sa mobilité.



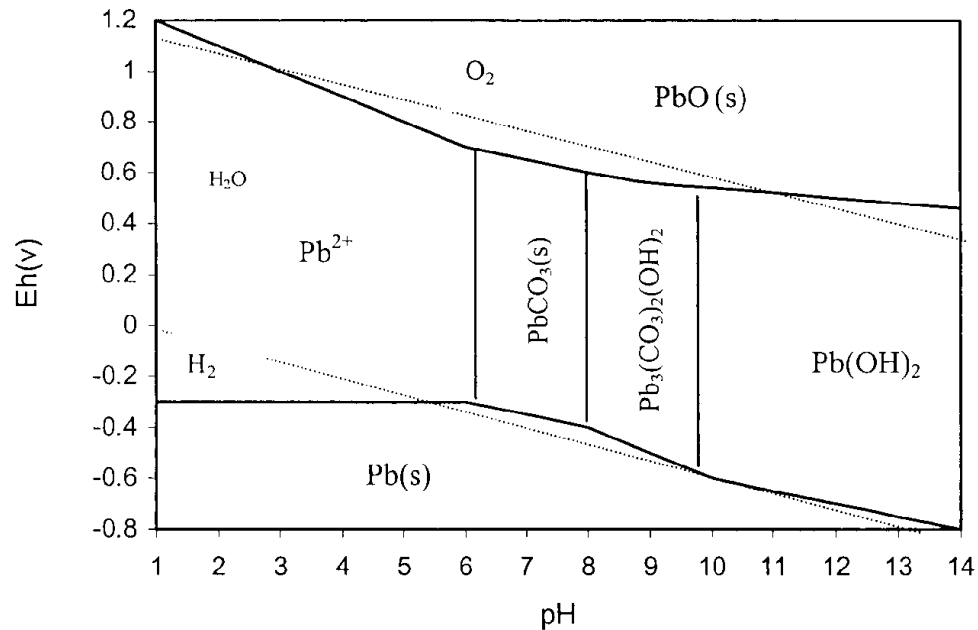


Figure 12 : Diagramme pH/Eh du système plomb-eau- $CO_2$  à  $25\text{ °C}$  et à une pression de  $0,101\text{ MPa}$  (force ionique =  $5 \cdot 10^{-3}$ ,  $CO_2 = 1 \cdot 10^{-3}\text{ mol/L}$ ,  $Pb = 1 \cdot 10^{-6}\text{ mol/L}$ ).

Le plomb soluble ajouté au sol réagit avec des argiles, phosphates, sulfates, carbonates, hydroxydes et la matière organique, si bien que la concentration du plomb en phase aqueuse est fortement diminuée. Pour des pH supérieurs à 6, le plomb est dans la plupart des cas soit fixé à la surface des constituants du sol, soit sous forme de carbonate de plomb. Il a ainsi tendance à s'accumuler dans les horizons de surface du sol ou dans les sédiments, en milieu aquatique.

La solubilité du plomb peut augmenter en raison de formation de complexes avec la matière organique pour former des complexes organométalliques (espèces méthylées et alkyls de plomb) qui peuvent présenter une grande toxicité et faciliter leur mobilité.

Des travaux ont montré qu'environ 1 % du plomb contenu dans l'essence est émis sous forme de composés organiques de type alkyls (Hewitt et Rashed, 1988). Ces composés, qui présentent une forte toxicité, sont notamment susceptibles de s'accumuler dans des organismes marins tels que les poissons ou les moules (Mikac *et al.*, 2001). Ces espèces particulières ne représentent pas les seuls composés organiques du plomb. En effet, ce dernier présente aussi une grande affinité par rapport à la matière organique naturelle et aura tendance à former des complexes organo-minéraux qui peuvent, être assez stables comme par exemple des complexes acétates.

Si on ne peut exclure ni des situations défavorables où les conditions de pH très acides (environnement minier, ni un rôle de la matière organique, sous forme notamment de colloïdes mobiles dans l'eau souterraine...) permettant la mobilité du plomb, on note que **dans la majorité des situations, le plomb sera piégé par des phases**

**minérales pour former des composés très peu solubles dans un environnement naturel.**

### **5.2.5. Les méthodes d'études de la spéciation du plomb**

Il existe deux approches distinctes et complémentaires pour accéder à la connaissance de la forme physico-chimique des métaux dans les sols : soit en utilisant des extractions par des réactifs chimiques plus ou moins sélectifs vis à vis des phases porteuses, soit en utilisant des méthodes physiques (diffraction aux rayons X, spectrométrie résonance magnétique nucléaire RMN, Extended X-Ray Absorption Fine Structure EXAFS, spectrométrie infrarouge...).

Préalablement à la mise en œuvre de ces outils analytiques, les techniques physiques de fractionnements (étude de la morphologie des particules, tri granulométrique, séparation densimétrique ou magnétique) constituent le plus souvent une première étape, permettant d'une part d'apporter des informations pertinentes sur les contaminants et leur distribution dans les différents faciès d'un sol et, d'autre part, de préparer des lots pour les techniques analytiques complémentaires.

#### **a) Les méthodes chimiques**

Les extractions chimiques séquentielles restent les méthodes les plus communes. Le principe est **de soumettre successivement l'échantillon à différents réactifs pour extraire le métal associé aux différentes phases**. À chaque étape, la fraction de métal mise en solution par le réactif est quantifiée par des techniques d'analyse chimique classique.

De nombreux schémas d'extraction sont disponibles ; ils diffèrent par la nature des réactifs et les durées d'extraction. Toutefois, les principales fractions chimiques ciblées ont pour base commune les fractions définies soit par le schéma du BCR (Bureau Communautaire de Référence) européen ou le protocole de Tessier *et al.* (1979). Ce dernier est très fréquemment utilisé dans les études de spéciation en France. Il permet de définir la répartition de l'élément métallique selon son appartenance aux cinq fractions suivantes :

- **la fraction échangeable** : cette fraction correspond aux constituants métalliques impliqués dans les échanges de cations adsorbés principalement sur les argiles, la matière organique et les oxydes de fer et de manganèse des sols. Elle est souvent considérée comme la fraction la plus mobile et bio-disponible dans l'environnement ;
- **la fraction acido-soluble** : elle correspond aux métaux liés aux carbonates qui se dissolvent avec une diminution de pH, mais également liés à des sites de surface dont la stabilité des liaisons peut être affectée par des changements de pH ;
- **la fraction réductible** : elle cible les métaux associés aux oxydes de fer, d'aluminium et de manganèse, plus ou moins cristallisés, instables en conditions anoxiques provoquées par une diminution du potentiel d'oxydo-réduction ;

- **la fraction oxydable** : elle correspond aux métaux liés à la matière organique et aux sulfures qui, en milieu oxydant, se dégradent et relarguent ainsi des métaux ;
- **la fraction résiduelle** : elle correspond aux métaux piégés dans la matrice cristalline alumino-silicatée des minéraux primaires et secondaires.

Les éléments métalliques solubilisés dans les différentes solutions d'extraction et dans le résidu final sont ensuite dosés par une méthode analytique décrite dans une norme AFNOR en vigueur.

Néanmoins, les extractions séquentielles sont largement critiquées notamment du fait :

- d'un manque de spécificité : les extractants utilisés pour extraire le métal dans une phase donnée peuvent aussi l'extraire d'une autre phase (surtout pour le zinc) ;
- de la redistribution éventuelle des métaux car les éléments extraits d'une phase peuvent se ré-adsorber ou précipiter dans les autres phases (surtout pour le plomb et le cuivre) ;
- de l'absence d'une procédure de contrôle qualité et d'un échantillon de référence pour certifier les résultats obtenus dans le cas du schéma d'extraction séquentielle de Tessier.

Malgré ces limites, la **spéciation chimique** par des extractions séquentielles reste à ce jour **une méthode opérationnelle simple de caractérisation de la distribution d'un métal** dans un sol, un déchet ou un sédiment. Elle permet d'apprécier la capacité des différents constituants du sol à retenir ou à relarguer des métaux dans leur environnement. Cela peut constituer une première approche de la spéciation qui est certainement complémentaire à des caractérisations directes des phases minérales ou organiques, porteuses des éléments métalliques, par méthodes physiques.

### ***b) Les méthodes physiques***

Les techniques physiques permettent essentiellement **d'observer directement les formes chimiques présentes ou les associations métaux/phases porteuses**. Leur usage permet d'identifier les éléments présents dans l'échantillon soit pris dans sa globalité (DRX) ou sur un volume d'analyse de l'ordre du  $\mu\text{m}^3$  (microsonde électronique). Également, la reconnaissance des faciès minéralogiques présents est un moyen de déterminer si la phase cristalline porteuse du plomb se rencontre normalement ou non dans le milieu naturel.

Parmi les méthodes physiques couramment utilisées en laboratoire de minéralogie, on peut citer par exemple :

- la diffraction des rayons X (DRX), pour l'étude des phases cristallisées porteuses de métaux ;
- la microscopie électronique à balayage couplée à un dispositif de microanalyse par spectrométrie de rayon X (MEB-EDS), par dispersion de longueur d'onde (WDS), par microfluorescence X (XRF)... pour l'approche de l'hétérogénéité spatiale de la distribution des métaux à l'échelle micrométrique ;

- la spectroscopie d'absorption X, pour l'étude de l'environnement local du métal (identification des atomes voisins du métal cible).

Bien qu'elles s'avèrent intrinsèquement plus sélectives et permettent d'identifier avec certitude la présence de certaines espèces minérales, ces techniques sont largement moins utilisées en raison de plusieurs limites. Elles sont qualitatives dans la majorité des cas. Certaines manquent de sensibilité. Les analyses sont généralement réalisées sur un volume d'échantillon extrêmement faible, ce qui ne permet pas d'apprécier la représentativité des espèces minérales identifiées de manière ponctuelle à l'échelle global de la matrice étudiée, ainsi la non-détection d'une espèce ne permettant donc pas d'affirmer son absence dans le milieu. Elles nécessitent également des installations onéreuses parfois à accès réservé (rayonnement synchrotron). Enfin, elles ne renseignent pas sur la mobilité potentielle des éléments à la différence des extractions chimiques séquentielles.

### 5.3. UTILISATION DE LA SPÉCIATION DU PLOMB

Bien que le dosage ou l'identification des différentes espèces du plomb dans le milieu naturel se révèlent parfois délicat (faible teneur dans les différents milieux, représentativité réduite de l'échantillon, biais analytiques), les analyses de spéciation visent à appréhender quelle est (ou quelles sont) la (ou les) phase(s) où est localisé le plomb dans les sols. Les méthodes chimiques ou physiques précitées sont complémentaires et permettent de disposer de deux types d'information qui aident à identifier les formes chimiques sous lesquelles s'expriment les métaux dans une matrice de sol ou de sédiment et leur mobilité potentielle.

Si le plomb est précipité au sein de cristaux peu solubles (carbonate, galène...), sa mobilité sera réduite dans l'environnement et les teneurs en éléments dissous seront faibles, ce qui peut réduire de manière significative sa mobilité en phase aqueuse et donc le risque de migration vers les eaux souterraines. En revanche, si le métal est localisé dans un compartiment facilement mobilisable (fraction facilement soluble, fraction échangeable ou adsorbé à la surface de minéraux ou de particules organiques), le risque sera plus élevé. De même, le suivi des variations temporelles des quantités de métal de chaque « réservoir » permet parfois de mettre en évidence des processus de piégeage ou de relargage du métal suite à des modifications des conditions du milieu (par exemple : acidification, phénomènes oxydoréduction, baisse du taux de matières organiques...).

Les connaissances acquises sur les métaux montrent qu'il existe des différences importantes entre les diverses formes ou espèces d'un même élément tant en ce qui concerne **leur comportement dans l'environnement que leurs propriétés écotoxicologiques ou toxiques**.

Néanmoins, les données toxicologiques utilisées dans le cadre des évaluations des risques sanitaires sont généralement obtenues à partir d'études expérimentales et épidémiologiques qui ne mentionnent que rarement la ou les formes chimiques du plomb mises en cause. Sauf indications particulières, les données toxicologiques

présentées dans les bases de données dédiées concernent le plomb et ses dérivés inorganiques traités dans leur globalité.

Par contre, la prédiction des risques encourus est améliorée par la prise en compte de la taille des particules inspirées ou ingérées ainsi que de **la spéciation chimique du plomb, qui influence sa biodisponibilité** et donc sur les effets sanitaires prévisibles pour une dose donnée.

Dans le cas récemment étudié (Glorennec, 2006) d'une ancienne activité minière, représentant la principale source d'exposition locale au plomb, avec des teneurs en plomb très supérieures au bruit de fond habituel, la prise en compte de la spéciation a permis de réduire l'incertitude sur la biodisponibilité, et donc sur l'exposition, et par là même d'améliorer les actions de prévention et de gestion des risques. Dans cet exemple, la prise en compte de la biodisponibilité spécifique de la galène (espèce minérale très majoritaire sur ce site) a réduit l'importance de la contribution des sols et poussières à la dose journalière d'exposition. Plus précisément, les valeurs par défaut de biodisponibilité du plomb métallique entraînaient une contribution des sols et poussières de l'ordre de 30 %, alors qu'en prenant en compte la biodisponibilité spécifique de la galène, on a estimé cette contribution à seulement 3 %.



## 6. Essais de spéciation du plomb dans les sols de Saint-Laurent-le-Minier

### 6.1. MATÉRIELS ET MÉTHODES

#### 6.1.1. Échantillonnage

La campagne d'investigation sur la commune de Saint-Laurent-le-Minier, conduite par l'INERIS en mai 2008 avait pour objectif initial, parmi d'autres, l'acquisition de données de données relatives à la qualité du milieu d'exposition « sol superficiel » (voir rapport INERIS, BRGM, InVS et ADEME « Mise en œuvre des outils de gestion des sites et sols pollués sur le site atelier de la commune de Saint-Laurent-le-Minier, Rapport du comité de pilotage, 05/05/2008 »). Une soixantaine d'échantillons de sol superficiel ont été prélevés entre 0 et 5 cm de profondeur dans différentes parcelles de terrains représentatives de la qualité des sols, en particulier, aux niveaux de jardins potagers situés en bordure des berges du Naduel (zone considérée comme « témoin »), dans les zones impactées par des apports provenant de la mine des Malines suite aux inondations de la Crenze et dans les terrains non réhabilités du hameau de la Papeterie. En outre, des échantillons ont également été prélevés dans le hameau de Valcroze sur la commune d'Alzon (échantillon 08AL684) et dans la commune de Saint-Roman-de-Cordières (échantillon 08AL675).

Référence	Référence externe	As INERIS	Cd INERIS	Pb INERIS
08AF484	Aire de Jeux	67	8,75	1103
08AF487	Parcelle 36	49,5	1,6	260
08AF498	Parcelle 616	47,7	6,29	2373
08AJ611	Parcelle 342	292	7,87	2544
08AJ614	Parcelle 1167	115	12,2	1603
08AJ627	Parcelle 32, contigu au parking de la cascade	1202	616	25351
08AJ628	Parcelle 33, parking de la cascade	197	219	9761
08AJ637	Stade de Saint Laurent	74,1	10,9	1630
08AJ642	Potager Bonhomme, bord Crenze	53,5	5,2	1076
08AJ650	Potager Amont Naduel	25,4	2,98	294
08AJ654	Potager Foppolo, vers Mairie	46	21,8	1730
08AJ660	Potager Foppolo, bord chemin	54,6	17,1	1691
08AJ669	Parcelle amont Crenze, vignes	92,8	21,7	1877
08AJ678	Potager Mambie	26,6	<1	87,4
08AJ683	Potager Chabrier remanié	37,9	4,43	335
08AL675	Potager à St-Roman-de-Cordières (zone témoin)	173	<1	18940
08AL680	Jardin en face maison Delmot	396	92,4	10115
08AL684	Potager à Valcroze (zone témoin)	28	<1	43,7
08AL695	Parcelle maraichage Delmot	288	89,4	7482
08AL701	Verger Delmot	398	266	11463
08AL708	Sol Falguières 1	15,6	<1	308
08AL713	Sol Falguières 2	460	282	16458
08AL714	Sol Falguières 3	95	132	10730

Tableau 2 : Localisation et teneurs des échantillons prélevés par l'INERIS (en mg/kg).

Les teneurs totales en plomb, arsenic et cadmium ont été mesurés par le laboratoire de l'INERIS. Les échantillons de sols de surface ont été séchés et tamisés à 200 µm puis minéralisés en milieu acide selon la norme NF X31-147 (« Qualité des sols - Sols, sédiments - Mise en solution totale par attaque acide » (attaque totale)). Les analyses ont été réalisées par Spectromètre d'Émission Optique Couplé à Plasma Inductif (ICP-OES).

Parmi les échantillons ayant les plus fortes concentrations, vingt-trois échantillons de sols ont été adressés par l'INERIS au BRGM pour réaliser une caractérisation des phases minérales présentes et des extractions séquentielles selon le protocole BCR (Bureau communautaire de référence) adapté par le laboratoire analytique du BRGM.

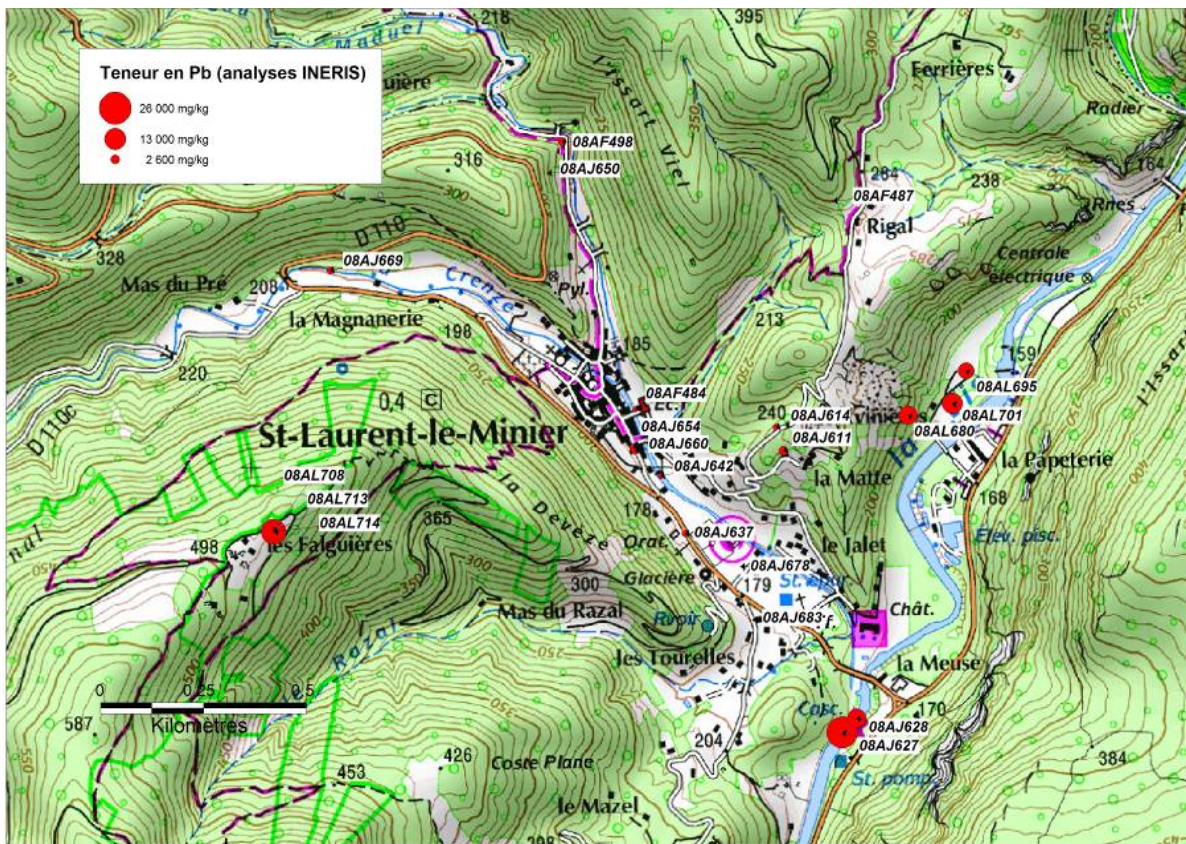


Figure 13 : Répartition des teneurs en plomb dans des échantillons de sol superficiel prélevés sur la commune de Saint-Laurent-le-Minier (extrait de la carte IGN n° 2642 ET).

### 6.1.2. Caractérisation minéralogique

Une caractérisation minéralogique sur échantillons de sol a été réalisée sur les six échantillons comportant les teneurs en métaux les plus importantes de la série que l'INERIS a fait parvenir au BRGM :

- échantillon 08AL675, prélevé au niveau du potager à Saint-Roman-de-Cordières (zone témoin) ;



- échantillon 08AL680, prélevé au niveau du jardin en face de la maison de M. Delmot ;
- échantillon 08AL695, prélevé au niveau de la parcelle maraîchage de M. Delmot ;
- échantillon 08AL701, prélevé au niveau du verger de M. Delmot ;
- échantillon 08AL713, prélevé au niveau du hameau de Faguière ;
- échantillon 08AL627, prélevé au niveau de la parcelle 32, contigu au le parking de la cascade.

### **a) Caractérisation par diffractométrie des rayons X**

La caractérisation des principales phases composant ces sols a été réalisée par diffraction des rayons X (DRX). La diffractométrie des rayons X permet de mettre en évidence les phases minérales cristallisées sous réserve qu'elles représentent au minimum, quelques pour cent dans l'échantillon étudié. Ainsi, la présence de minéraux et/ou de phases présentes à des faibles pourcentages ne sera pas détectée. Cette technique est surtout qualitative et ne peut donner qu'une indication semi-quantitative. Le seuil de détection est de l'ordre de 5 %, mais peut largement varier en fonction de la nature des différentes phases. Les analyses ont été directement réalisées sur les poudres séchées à l'étuve à 45 °C.

Le rapport d'essai concernant la détermination des espèces minérales par diffraction des rayons X (XRD) sur les six échantillons sélectionnés est présenté en en annexe 4.

### **b) Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)**

Les analyses ont été effectuées par des observations directes par microscope en balayage (MEB) couplé à un dispositif microanalyse élémentaire par un spectromètre de rayon X à dispersive d'énergie (EDS).

Sous l'effet d'un faisceau électronique, les éléments constitutifs de l'échantillon émettent des rayons X caractéristiques qui sont mesurés ensuite par un détecteur EDS (energy dispersive spectrum). Les éléments de masse atomique inférieure à celle du fluor ( $n = 9$ ) ne peuvent être analysés.

Cette technique permet l'analyse semi-quantitative multiélémentaire de quelques  $\mu\text{m}^2$  de constituant de l'échantillon. La limite de détection de cette microanalyse ponctuelle, fonction de l'élément, varie de 0,1 à 0,5 %. Le MEB permet ainsi d'identifier les métaux lorsqu'ils constituent un élément majeur des minéraux ou lorsqu'ils sont présents en substitution, co-précipités ou sorbés à des teneurs significatives.

Cette technique permet aussi la recherche des phases constituées d'éléments à numéro atomique élevé à partir d'images en électrons rétrodiffusés de particules observées, ces particules contenant les éléments les plus lourds apparaissent claires sur les images.

Le rapport d'essai concernant l'identification des phases minérales porteuses de métaux par microscopie électronique à balayage, couplé à une microanalyse élémentaire EDS sur les six échantillons sélectionnés est présenté en annexe 5.

### 6.1.3. Analyses chimiques

#### **a) Détermination des teneurs totales en métaux**

Les échantillons de sols destinés à être analysés pour connaître leurs teneurs totales en métaux ont fait l'objet d'un quartage et d'un broyage par porphyrisation<sup>12</sup> afin d'obtenir une granulométrie d'environ 80 µm. Cette réduction de granulométrie a été obtenue à l'aide d'un vibro-broyeur (bol en agate).

Les échantillons ont ensuite été débarrassés de leur matière organique par chauffage dans un four aéré pendant une heure à 500 °C. Ils ont été ensuite mis en solution par l'intermédiaire d'un frittage au peroxyde de sodium dans un rapport de un à trois (échantillon/péroxyde) à 450 °C pendant 45 minutes. La pastille frittée est détruite par ajout d'eau déminéralisée additionnée de peroxyde d'oxygène puis acidifiée par de l'acide chlorhydrique selon un protocole développé par le BRGM, ce qui correspond à une attaque totale.

La détermination multiéléments est réalisée après cette mise en solution par spectrométrie d'émission atomique couplée à plasma inductif (ICP-AES). Les concentrations des éléments majeurs et métaux suivants ont été analysées : argent (Ag), alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), arsenic (As), baryum (Ba), béryllium (Be), bismuth (Bi), bore (B), oxyde de calcium (CaO), cadmium (Cd), cérium (Ce), cobalt (Co), chrome (Cr), cuivre (Cu), fer total (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>t), oxyde de potassium (K<sub>2</sub>O), lanthane (La), lithium (Li), oxyde de magnésium (MgO), oxyde de manganèse (MnO), molybdène (Mo), niobium (Nb), nickel (Ni), phosphates (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), plomb (Pb), antimoine (Sb), silice (SiO<sub>2</sub>), étain (Sn), strontium (Sr), oxyde de titane (TiO<sub>2</sub>), vanadium (V), tungstène (W), yttrium (Y), zinc (Zn) et zirconium (Zr).

Pour l'analyse de la teneur de thallium (Tl), la détermination est réalisée après mise en solution par attaque acide des échantillons porphyrisés. Cette attaque est effectuée par ajout d'acide fluorhydrique, d'acide nitrique et d'acide perchlorique à 90 °C pendant au moins 12 heures selon un mode opératoire optimisé par le BRGM. Pour les résidus solides résistants à cette attaque acide, il a été procédé à une fusion alcaline au peroxyde de sodium. L'analyse quantitative est réalisée par une spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS).

Les résultats analytiques réalisés sur les 23 échantillons sont présentés en annexe 6.

---

<sup>12</sup> porphyrisation : réduction en poudre un échantillon.

## **b) Extractions séquentielles**

La caractérisation de la répartition des métaux dans les fractions de sols est réalisée à l'aide d'extractions chimiques séquentielles. Le protocole d'extractions séquentielles utilisé par le laboratoire du BRGM est une adaptation du protocole BCR (Bureau Communautaire des Référence). Cinq fractions ont été considérées :

- les éléments solubles à l'eau (F1), fraction lixiviable à l'eau déminéralisée ;
- les métaux et éléments échangeables (F2), fraction libérable dans un contexte légèrement acide ;
- les métaux et éléments associés aux oxydes de manganèse et fer (F3), fraction libérable dans un contexte réducteur ;
- les métaux et éléments associés à la matière organique oxydable et aux sulfures (F4), fraction libérable dans un contexte oxydant ;
- et présents dans la matrice résiduelle après extractions (F5).

Les réactifs et les conditions mises en œuvre sont décrits dans le Tableau 3. Pour chaque échantillon préalablement broyé à 200  $\mu\text{m}^{13}$ , homogénéisé et quarté, les extractions successives ont été réalisées sur une quantité initiale de un gramme. Ces extractions séquentielles sont menées selon un ratio liquide-solide (L/S) de 20 mL/g et un temps de contact de deux heures pour le test de lixiviation à l'eau (F1), de 40 mL/g et un temps de contact de 16 heures pour les deux fractions suivantes (F2 et F3).

Quant à la dernière fraction (F4), elle est menée en deux étapes: l'ajout d'eau oxygénée se fait en deux fois selon un ratio L/S de 10 et un temps de contact total de 4 h (2 h à température ambiante et 2 h à 85 °C), et l'ajout d'acétate d'ammonium est ensuite fait selon un ratio L/S de 50 et 16 h de temps de contact.

À chaque étape, les phases solide et liquide sont séparées par centrifugation (15 mn à 4 500 rpm). Le surnageant est alors collecté à l'aide d'une pipette, puis filtré à 0,45  $\mu\text{m}$ . Le filtrat, acidifié à pH inférieur 2, est conservé au réfrigérateur à 4 °C jusqu'à analyse. Le culot est alors soumis à l'étape d'extraction suivante (F5). Les concentrations en métaux et éléments chimiques ont été dosées par analyse multi-élémentaire sur une spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS).

Le protocole et la présentation des résultats sont détaillé en annexe 7.

---

<sup>13</sup> À noter que ce broyage préalable introduit un biais en augmentant la surface spécifique des minéraux et les résultats ne peuvent pas être comparés aux résultats de tests de lixiviation sur des échantillons bruts non broyés

Fraction	Réactif	Conditions	Temps de contact
F1 Elément soluble à l'eau	20 mL d'eau déminéralisée	20 °C (ambient)	2 h
F2 Métaux et éléments échangeables	40 mL d'acide acétique 0,1 M	20 °C (ambient)	16 h
F3 Métaux et éléments associés aux oxydes de Mn et Fe	40 mL de chlorhydrate d'hydroxylamine 0,1 M (pH = 2, acide nitrique)	20°C (ambient)	16 h
	10 mL de peroxyde d'oxygène	20°C (ambient), 85°C	1 h, 1 h
F4 Métaux et éléments associés à la matière oxydable et aux sulfures	10 mL de peroxyde d'oxygène	20°C (ambient), 85°C	1 h, 1 h
	50 mL d'acétate d'ammonium 1 M (pH = 2, acide nitrique)	20°C (ambient)	16 h
F5 Métaux et éléments présents dans la matrice résiduelle	Minéralisation acide		

Tableau 3 : Protocole d'extractions séquentielles utilisé pour l'étude de la distribution géochimique des éléments et métaux dans les échantillons de sol.

## 6.2. RÉSULTATS

### 6.2.1. Composition et minéralogie

D'après la minéralogie des formations de la région et les formes minérales identifiées par DRX, certains éléments ont été présentés sous forme de carbonates et sulfates plutôt que d'oxydes. Le fer est exprimé sous forme de goethite (FeOOH) car c'est sous cette forme qu'il a été identifié en DRX. Par contre, pour les majeurs comme Si, Al et K, les pourcentages sont donnés sous la forme d'oxydes car les résultats de DRX ne sont pas assez précis et ils sont variables d'un échantillon à l'autre pour être présentés sous la formes des minéraux identifiés : muscovite ( $KAl_2(Si_3Al)O_{10}$ ), kaolinite ( $Al_2Si_2O_5$ ) et microcline ( $KAlSiO_3$ ).

Ainsi, il a été identifié par DRX de :

- la calcite :  $CaCO_3$  ;
- la dolomite :  $CaMg(CO_3)_2$  ;
- la barytine :  $BaSO_4$  ;
- la smithsonite :  $ZnCO_3$  ;
- la cérusite :  $PbCO_3$ .

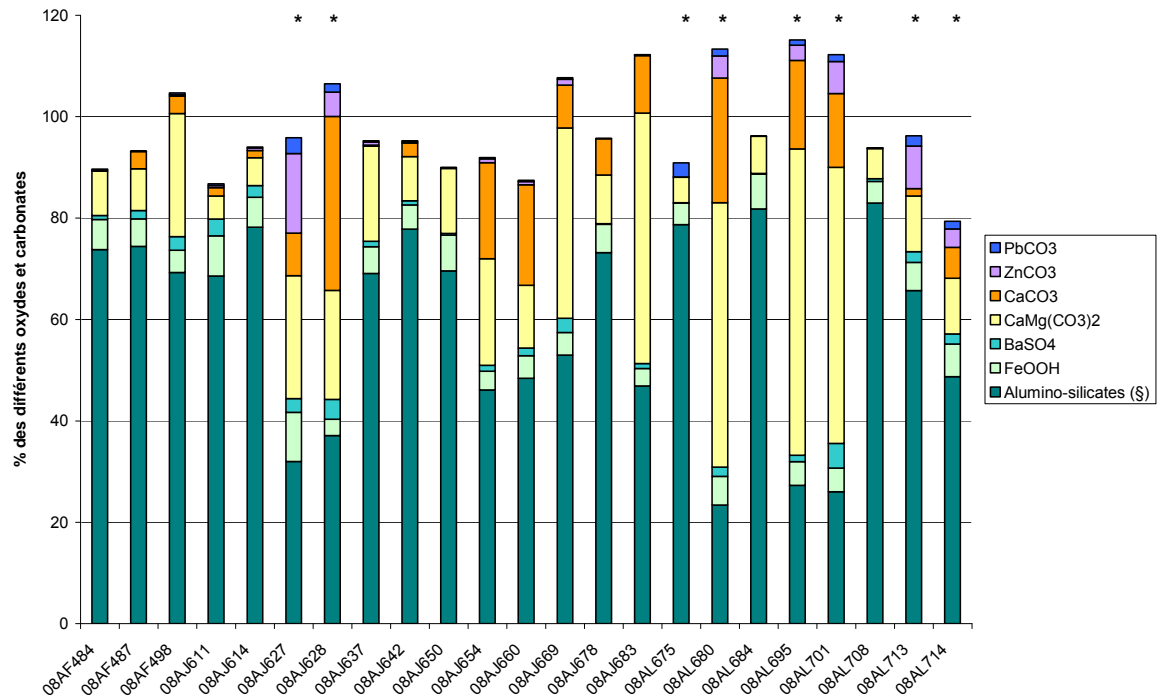


Figure 14 : Composition des échantillons en pourcentage estimé d'oxydes ou de carbonates.

(§ aluminosilicates : ce terme regroupe les argiles, les micas et les feldspaths ;

\* : échantillons présentant des teneurs en Plomb très élevées de l'ordre du pourcent).

De la sphalérite (ZnS) a aussi été identifié dans certains échantillons, mais sans les analyses de carbone et de soufre, il n'est pas possible d'affiner cette représentation (Figure 14), ce qui justifie pour partie le bouclage partiel de la composition des échantillons, basé sur une estimation des concentrations en carbonate (CO<sub>3</sub>).

Ainsi, la plupart des échantillons ont une matrice aluminosilicatée (60 à 80 %) avec ~5 % d'oxydes de fer. Les échantillons présentant des concentrations en Pb (Tableau 2) de l'ordre du pourcent ont des matrices carbonatées pour les échantillons prélevés sur la commune de Saint-Laurent-le-Minier et une matrice aluminosilicatée pour l'échantillon prélevé à Saint-Roman-de-Corbières. En général, les échantillons prélevés dans la vallée de la Vis ont des matrices carbonatées alors que les échantillons prélevés à l'Ouest de la Vis (Naduel, La Matte, Falguières et Rigal) et l'échantillon témoin prélevé sur la commune de Valcroze ont des matrices aluminosilicatées. Certains échantillons prélevés le long de la Crenze ont des matrices à la fois carbonatées et aluminosilicatées (Figure 15), ceci pourrait s'expliquer par des origines différentes : la formation en place (aluminosilicaté) et des apports de sédiments carbonatés en provenance de la mine des Malines.

À l'exception de l'échantillon de Saint-Roman-de-Corbières (riche en Pb seulement), il y a une bonne corrélation entre les concentrations en Pb et les concentrations en Zn ( $r^2 = 0,967$ ) mais aussi entre les concentrations en Pb et les concentrations en Cd ( $r^2 = 0,96$ ). Il y a aussi une corrélation entre les concentrations en Pb et les concentrations en As ( $r^2 = 0,868$ ) et les concentrations en Pb et les concentrations en Sb ( $r^2 = 0,827$ ).

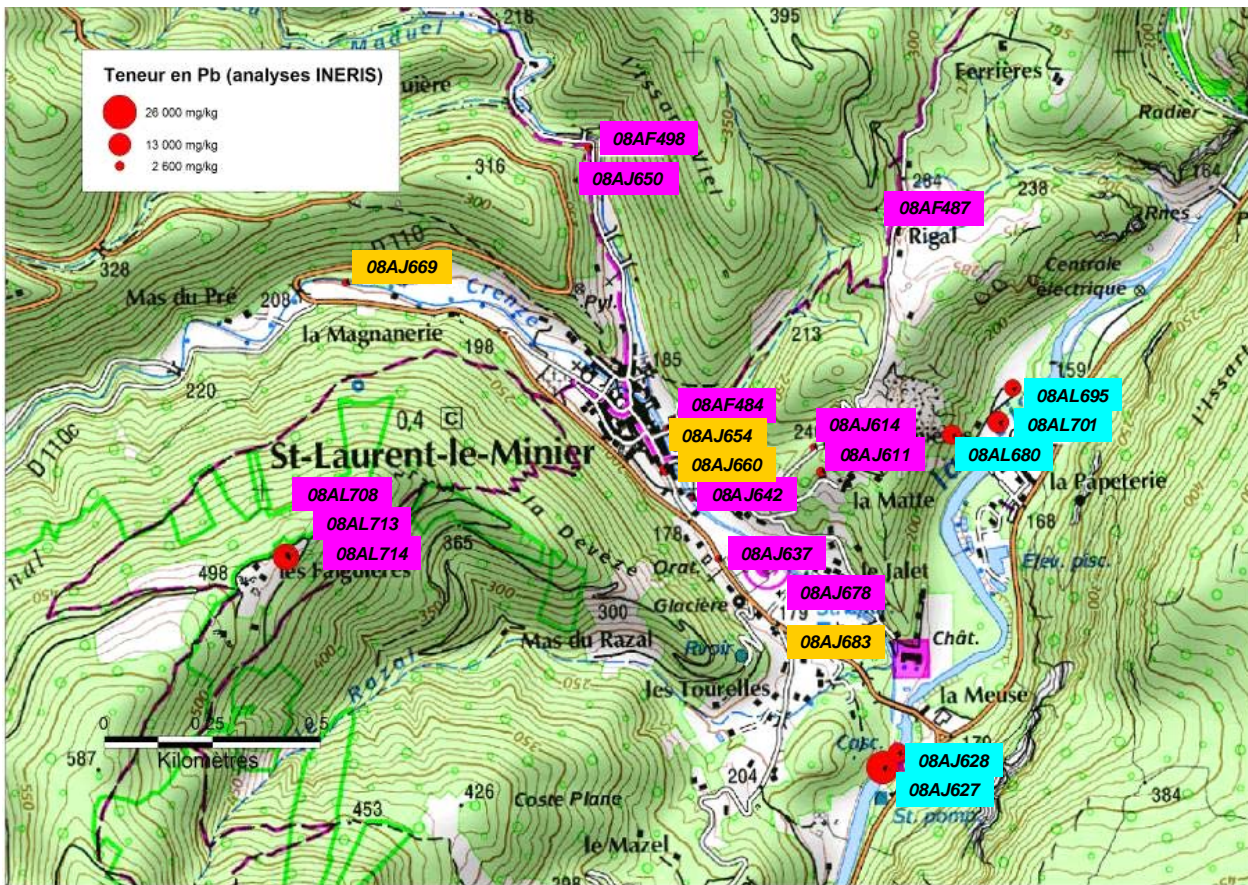


Figure 15 : Identification des matrices : rose : alumino-silicaté ; bleue : carbonatée et orange : alumino-silicatée et carbonatée.

### 6.2.2. Les extractions séquentielles

L'ensemble des résultats des extractions séquentielles est rassemblé en annexe 7.

Il n'y a pas de réelle corrélation entre les éléments pour une extraction donnée.

En général, le Pb et le Cu sont principalement associés à la matière organique et/ou aux sulfures et à la fraction résiduelle. Le Zn est principalement associé à la fraction résiduelle et à la fraction échangeable (argiles et adsorption, libérés en milieu acide). Le Cd est principalement associé aux sites échangeables et aux oxydes. Le As, le Cr et le Ni sont principalement associés à la fraction résiduelle.

En outre, il faut insister sur le fait que les essais de lixiviation à l'eau, présentent une fraction extraite en éléments métalliques très faible, très inférieure à un pourcent, ce qui permet d'insister sur le fait que leur mobilité sera réduite dans les conditions habituelles de l'environnement en milieu tempéré.

Le détail par élément de l'ensemble des résultats est donné ci-dessous.

## Le plomb (Pb)

Les analyses des extractions à l'eau sont comprises entre 4 et 732 µg/L. Les échantillons dont les concentrations totales en Pb sont inférieures à 310 mg/kg ont des concentrations en Pb dans l'eau inférieures à 10 µg/L. Il y a une corrélation entre les concentrations totales en Pb et les concentrations en Pb dans l'eau ( $r^2 = 0,91$ ) sauf pour les échantillons provenant des parcelles proches de la cascade (zone d'anciens bassins : 08AJ627 et 08AJ628).

Il n'y a pas de corrélation avec les autres extractions ou faible ( $r^2 = 0,79$ ) avec la fraction échangeable.

En général, le Pb est principalement associé à la fraction F4 (matière organique et sulfures) et à la fraction résiduelle (F5) (Figure 16 et Figure 17). Pour les échantillons les plus riches en Pb, ce dernier est le plus souvent associé entre 30 et 65 % à la fraction F2 (échangeable). La fraction F3 (oxydes de fer et de manganèse) est la moins représentée à l'exception de la fraction F1 (soluble) mais reste très variable d'un échantillon à un autre (de 1 à 30 %).

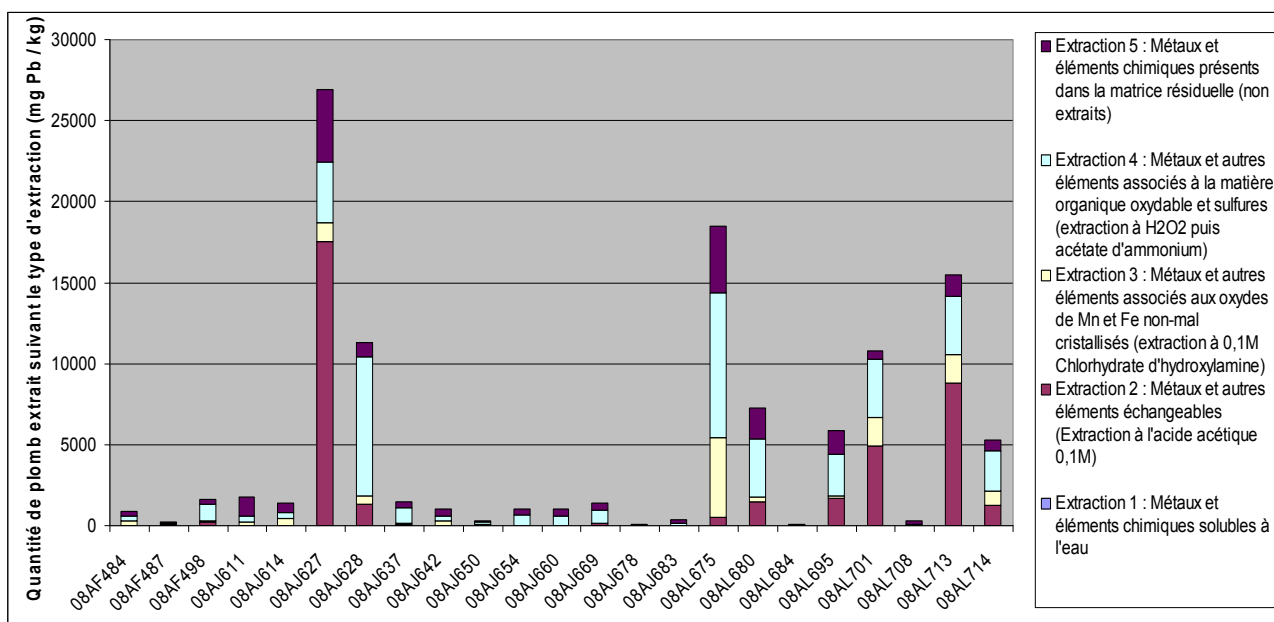


Figure 16 : Répartition du Pb exprimée en concentration suivant les cinq types d'extraction.

À noter que pour plusieurs échantillons riches en Pb (08AL627, 08AL695 et 08AL713), la fraction échangeable représente entre 45 et 65 % et que la fraction résiduelle ne représente que 5 à 15 %.

Les résultats semblent cohérents avec la minéralogie du site où les carbonates (F2) et les sulfures (F4) sont les minéraux dominants (cérusite, anglésite et galène).

À noter qu'il existe une bonne corrélation entre les concentrations totales en plomb et en zinc ( $r^2 = 0,97$ ), à l'exception de l'échantillon témoin AL675.

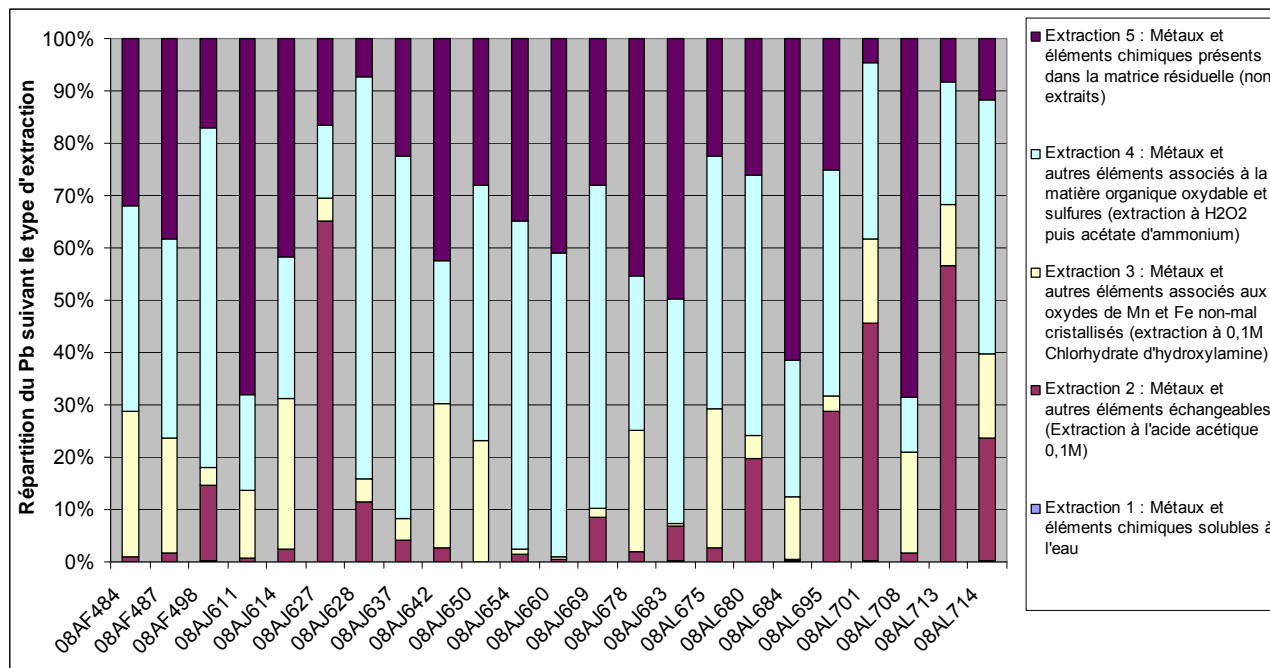


Figure 17 : Répartition du Pb exprimée en pourcentage par rapport au plomb total suivant les cinq types d'extraction.

## Le zinc (Zn)

Les analyses des extractions à l'eau sont comprises entre 13 et 2 523  $\mu\text{g/L}$ . À part pour des échantillons présentant de très fortes concentrations en Zn, il y a une bonne corrélation entre les concentrations totales en Zn et les concentrations en Zn dans l'eau ( $r^2 = 0,95$ ). Il y a aussi une bonne corrélation entre les concentrations totales en Zn et les concentrations en Zn échangeable ( $r^2 = 0,95$ ).

D'après la Figure 19, le Zn est principalement associé à la fraction résiduelle (F5) entre 20 et 80 % suivant les échantillons. Le Zn est aussi associé à la fraction échangeable (F2) jusqu'à 50 % ou associé aux sulfures (F4) jusqu'à 40-50 %.

Les résultats semblent cohérents avec les minéralisations du Zn où les carbonates ( $\text{ZnCO}_3$ ), les sulfures ( $\text{ZnS}$ ) et les silicates (calamine) sont les formes principales du Zn.



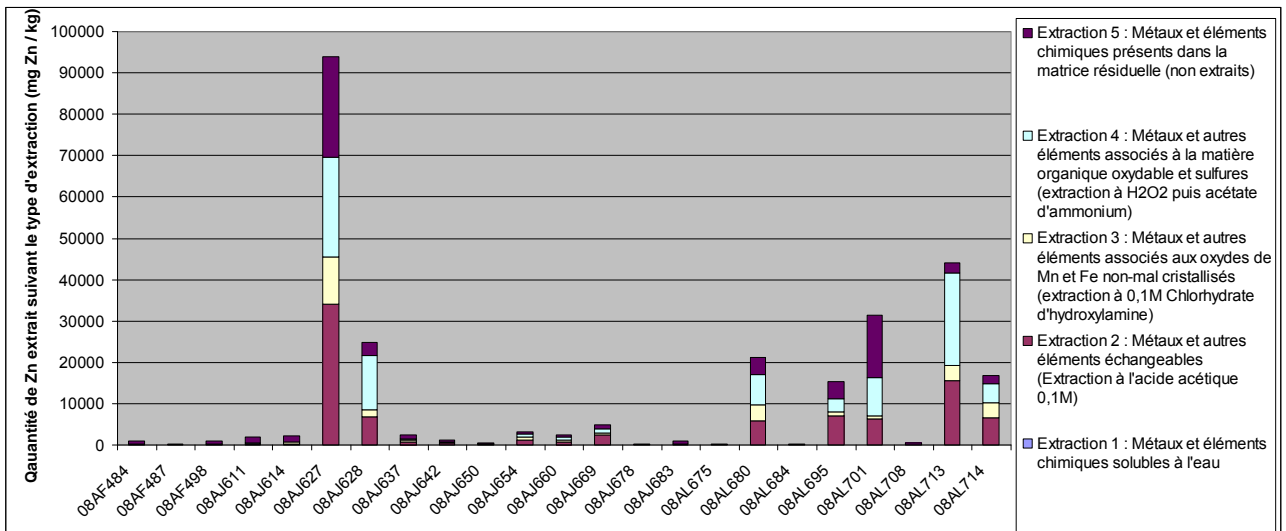


Figure 18 : Répartition du Zn exprimée en concentration suivant les cinq types d'extraction.

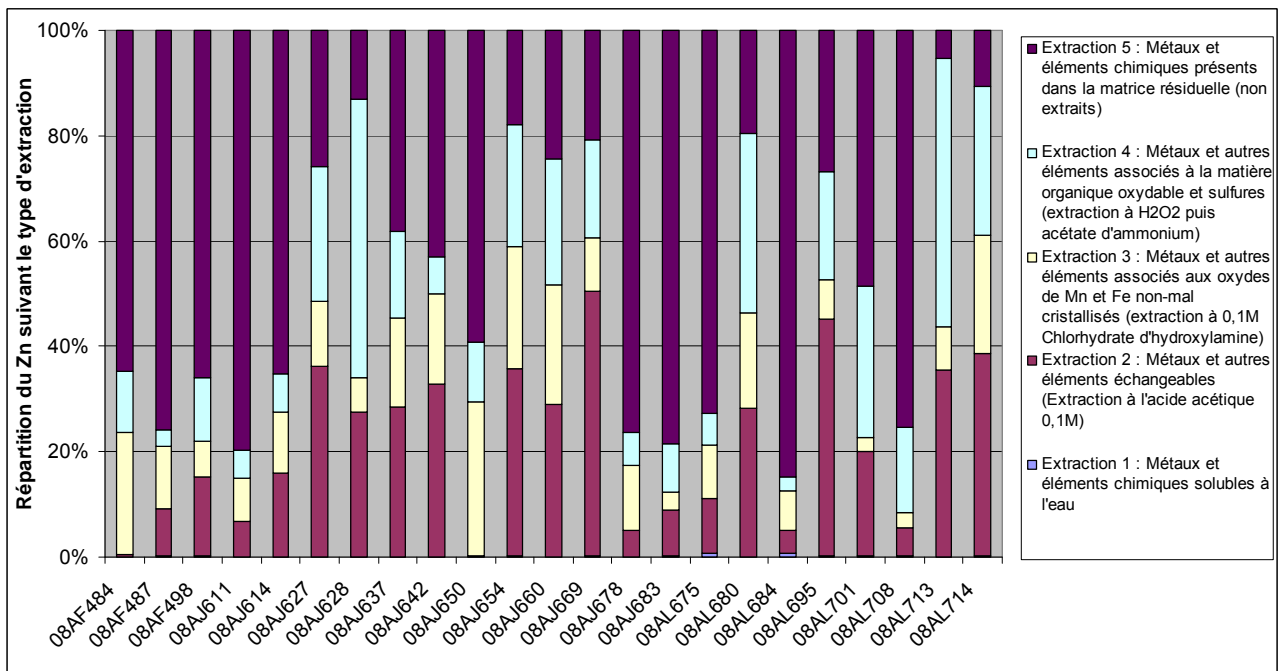


Figure 19 : Répartition du Zn exprimée en pourcentage par rapport au zinc total suivant les cinq types d'extraction.

### L'arsenic (As)

Les analyses des extractions à l'eau sont comprises entre 3 et 22 µg/L. Il n'y a pas de corrélation entre les concentrations totales en As et les concentrations des différentes extractions sauf pour F5 puisque l'arsenic est entre 84 et 98 % associé à cette fraction (Figure 21).

Les concentrations en As extraits ne varient pas ou peu selon l'extractant utilisé, sauf pour F4 où les échantillons les plus riches en As présentent des concentrations en As entre 135 et 445 µg/L. La seule forme de As identifiée dans la bibliographie est un sulfosel (tennantite) ce qui semble cohérent avec les résultats. La forme principale de l'As n'a pas été identifiée.

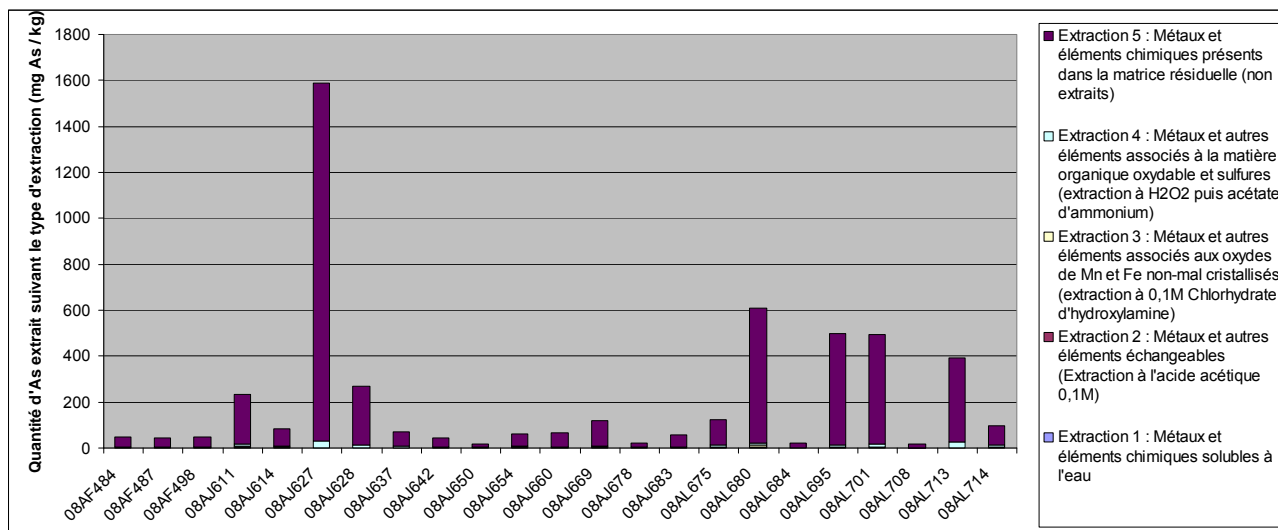


Figure 20 : Répartition du As exprimée en concentration suivant les cinq types d'extraction.

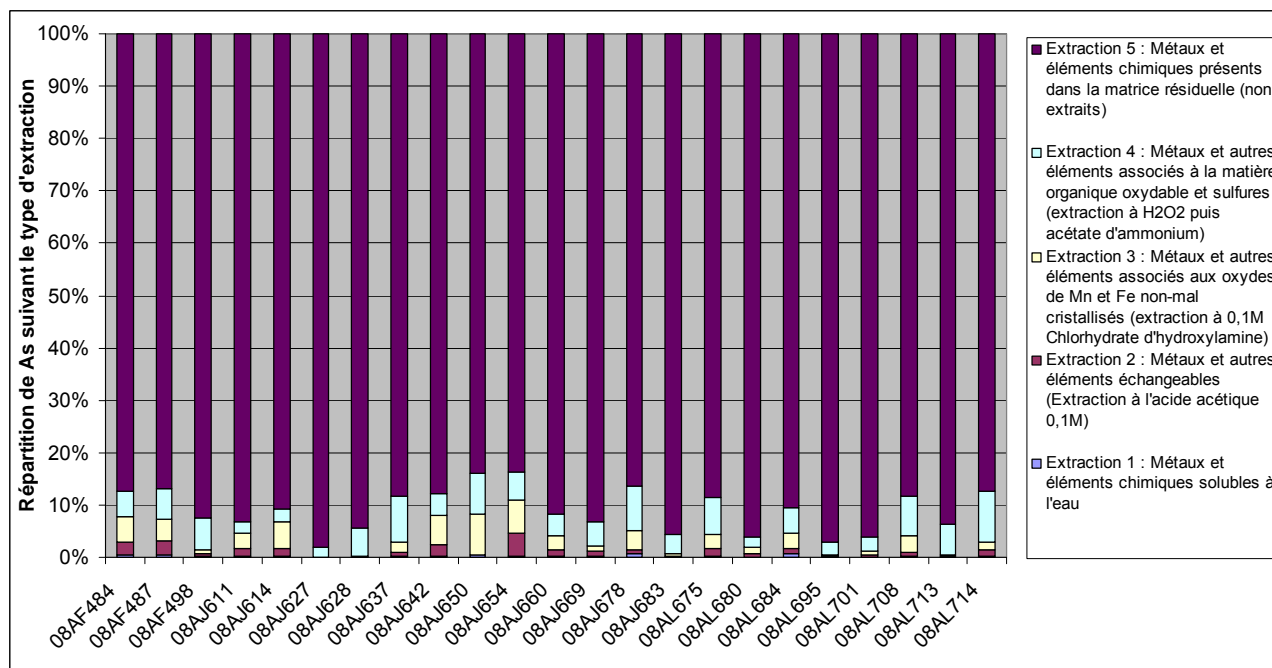


Figure 21 : Répartition du As exprimée en pourcentage par rapport à l'arsenic total suivant les cinq types d'extraction.

### Le cadmium (Cd)

Les analyses des extractions à l'eau sont comprises entre 0,06 et 29,39 µg/L. Il y a de bonnes corrélations entre les concentrations totales en Cd et les concentrations en Cd dans l'eau ( $r^2 = 0,94$ ) et les concentrations en Cd échangeable ( $r^2 = 0,98$ ).

D'après la Figure 23, le Cd est principalement associé à la fraction échangeable (F2) et la fraction des oxydes (F3) sauf pour certains échantillons (08AF487, 08AJ678, 08AL675 et 08AL684) où le Cd est à ~80 % associé à la fraction résiduelle.

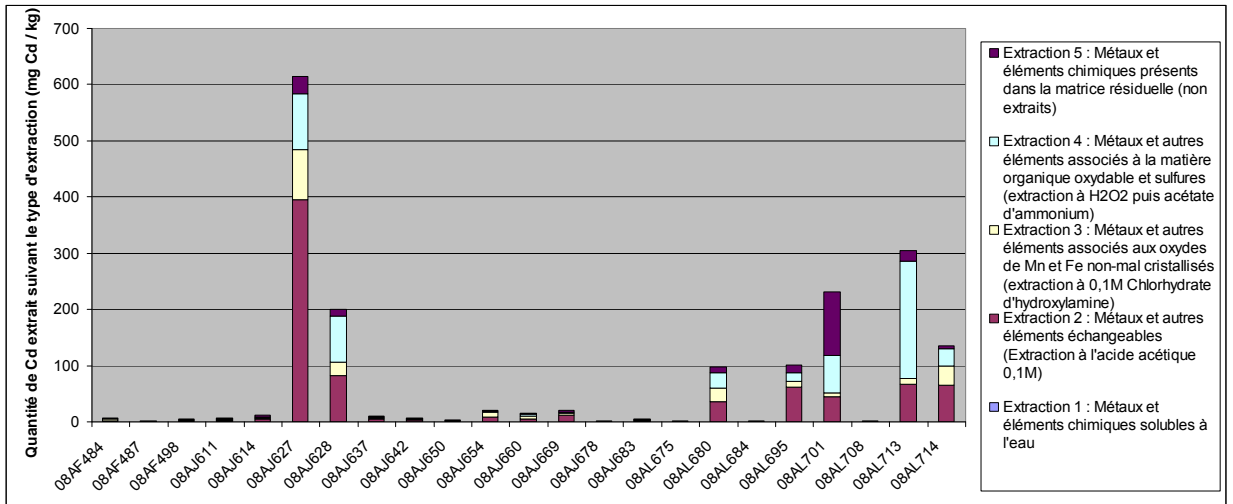


Figure 22 : Répartition du Cd exprimée en concentration suivant les cinq types d'extraction.

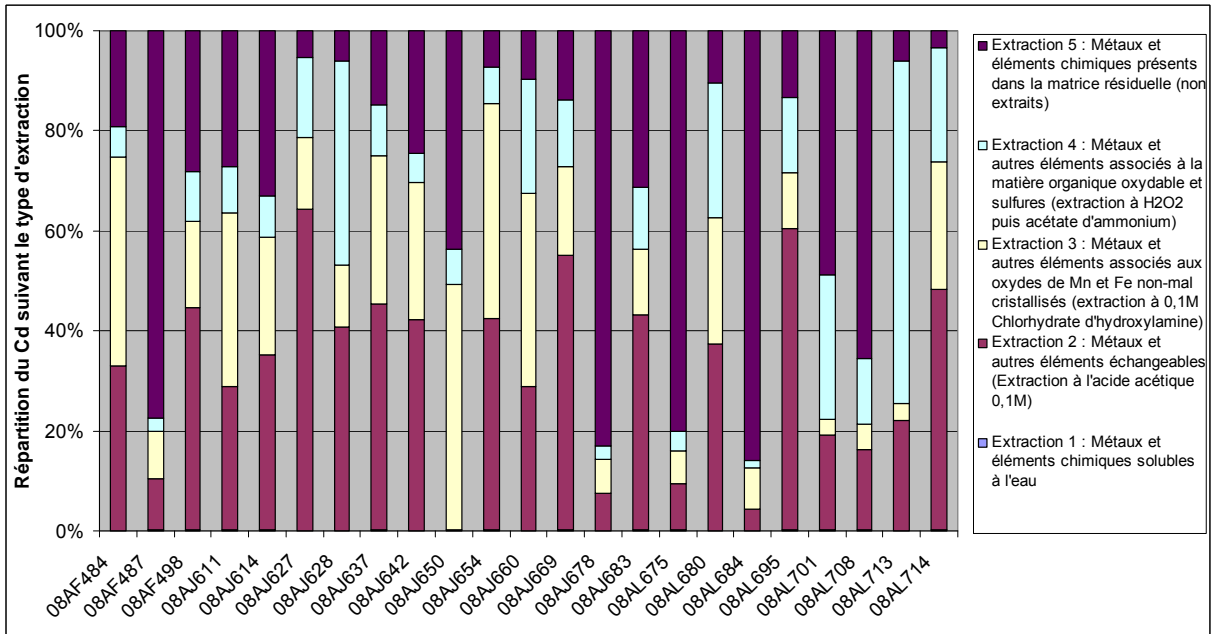


Figure 23 : Répartition du Cd exprimée en pourcentage par rapport au cadmium total suivant les cinq types d'extraction.

## Le chrome (Cr)

Les analyses des extractions à l'eau sont comprises entre 1 (limite de quantification) et 5,2 µg/L. Il y n'a pas de corrélation entre les concentrations totales en Cr et les concentrations en Cr dans l'eau et les concentrations en Cr échangeable, car la plupart des concentrations dans les extractants sont inférieures au seuil de détection.

Les concentrations en Cr extraits ne varient pas ou peu selon l'extractant utilisé sauf pour F4 où les échantillons les plus riches en Cr présentent des concentrations en Cr entre 5,10 et 6,62 µg/L. La forme principale du Cr n'a pas été identifiée.

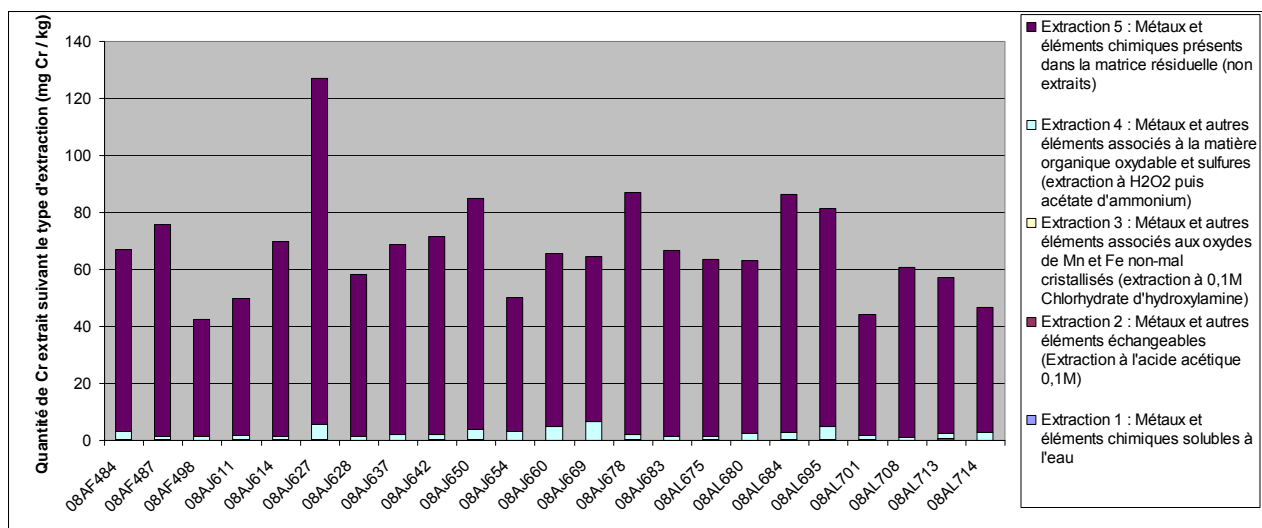


Figure 24 : Répartition du Cr exprimée en concentration suivant les cinq types d'extraction.

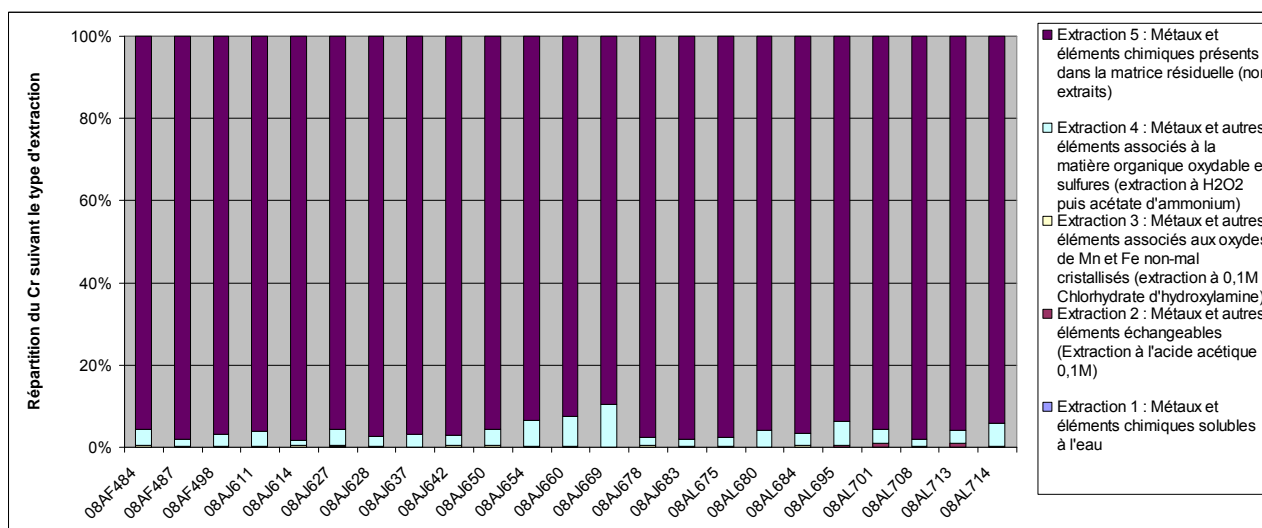


Figure 25 : Répartition du Cr exprimée en pourcentage par rapport au chrome total suivant les cinq types d'extraction.

## Le Cuivre (Cu)

Les analyses des extractions à l'eau sont comprises entre 0,04 et 2,31 µg/L. Il y a une corrélation entre les concentrations totales en Cu et les concentrations des extractions à l'eau ( $r^2 = 0,91$ ) mais il n'y pas de corrélation avec les autres fractions.

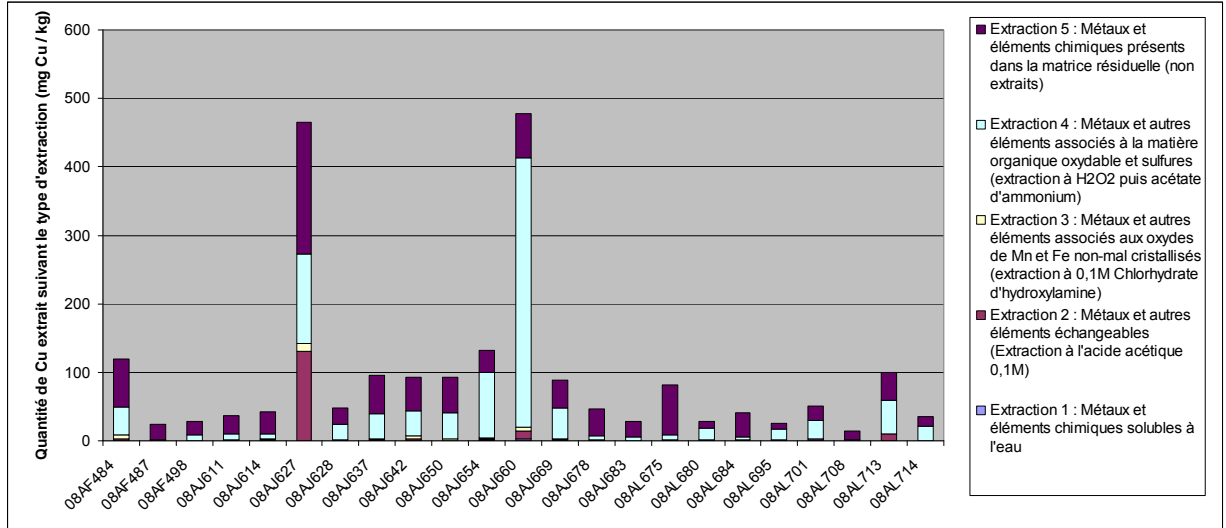


Figure 26 : Répartition du Cu exprimée en concentration suivant les cinq types d'extraction.

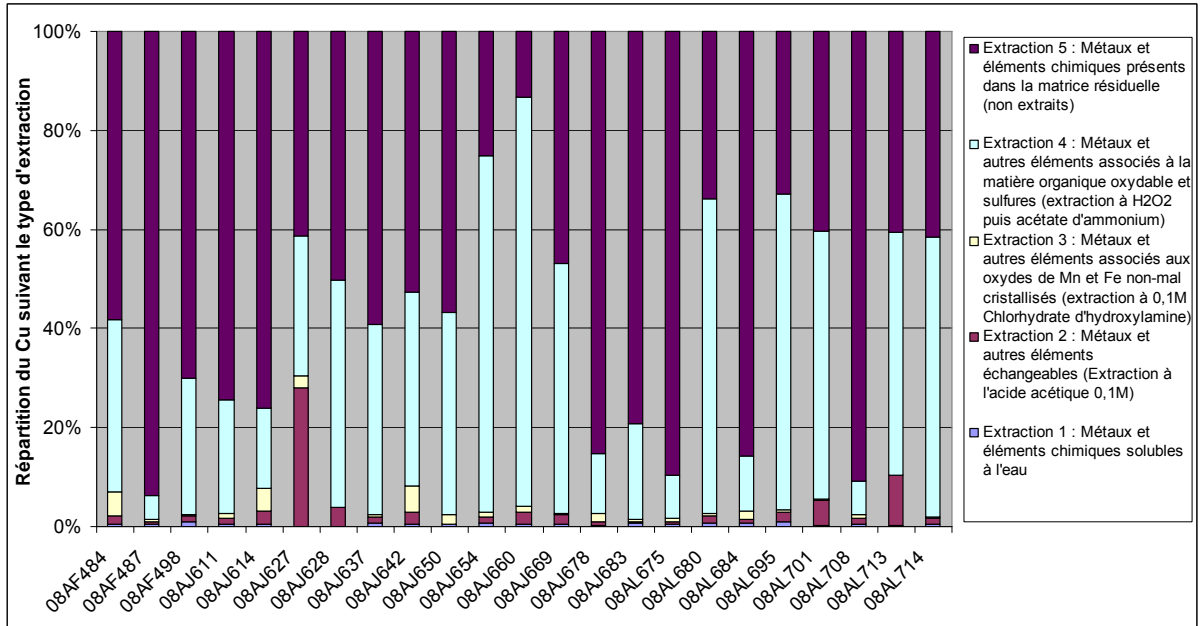


Figure 27 : Répartition du Cu exprimée en pourcentage par rapport au cuivre total suivant les cinq types d'extraction.

D'après la Figure 27, le Cu est principalement associé à la fraction F4 (matière organique et sulfures) et à la fraction résiduelle (F5) entre 92 et 98 % suivant les

échantillons sauf pour l'échantillon 08AJ627 où le cuivre est associé à 25 % à la fraction échangeable. Les résultats semblent cohérents avec les minéralisations du Cu où les sulfures semblent dominer (chalcopyrite, tennantite, panabase...).

### Le nickel (Ni)

Les analyses des extractions à l'eau sont comprises entre 1 et 4,7 µg/L. Il y n'a pas de corrélations entre les concentrations totales en Ni et les concentrations en Ni dans l'eau et les concentrations en Ni échangeable. D'après la figure 29, le Ni est principalement associé à la fraction résiduelle (F5) sauf l'échantillon (08AL713).

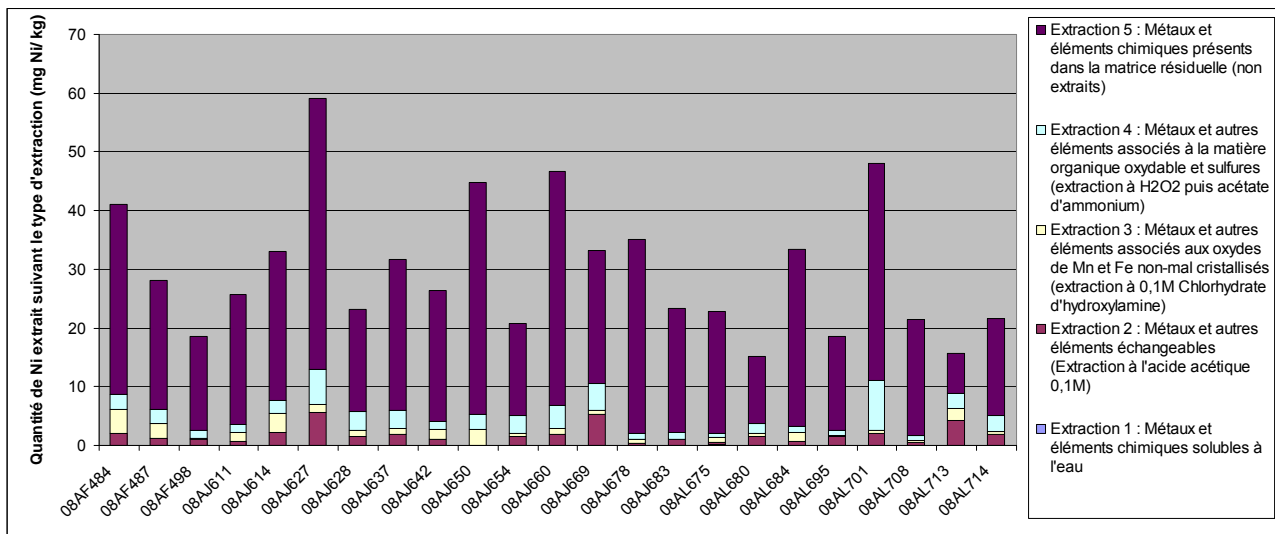


Figure 28 : Répartition du Ni exprimée en concentration suivant les cinq types d'extraction.

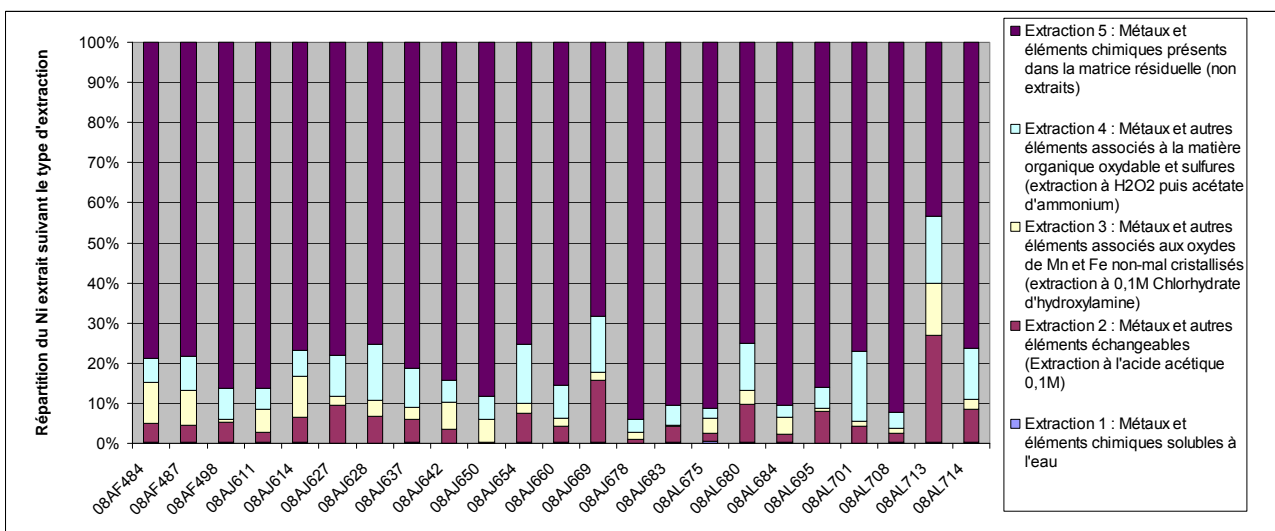


Figure 29 : Répartition du Ni exprimée en pourcentage par rapport au nickel total suivant les cinq types d'extraction.

## 7. Conclusion

Dans le cadre de la mise en application de la démarche d'IEM sur la commune de Saint-Laurent-le-Minier, cette étude a permis d'identifier les différentes minéralisations susceptibles d'être présentes sur ce territoire compte tenu de son contexte géologique et son histoire minière.

L'étude bibliographique réalisée témoigne que les différents gisements exploités à Saint-Laurent-le-Minier sont très riches en minéraux d'altération du zinc (smithsonite, calamine, blende...), souvent associés, dans une proportion moindre, à des minéraux du plomb présents sous forme carbonatée (cérosite), de sulfure (galène) ou de sulfate (anglésite). La barytine, l'argent et des minéraux du cuivre ont également été identifiés dans ces gîtes.

La détermination des caractéristiques isotopiques du plomb dans ces minéralisations a pu être conduite à travers une synthèse bibliographique des données existantes dans ce secteur géographique de la bordure sous-cévenoles. À ce titre, la bibliographie pour le secteur des Malines (synthèse bibliographique et données de Le Guen *et al.*, 1991) donne en moyenne des valeurs associées à un écart type respectivement de :

- pour les minéralisations associées au Cambrien (n = 16) :  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18,375 \pm 0,051$  ;  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15,671 \pm 0,016$  et  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38,465 \pm 0,094$  ;
- pour les minéralisations associées avec Trias (n = 28) :  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18,406 \pm 0,022$  ;  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15,668 \pm 0,020$  et  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38,479 \pm 0,061$  ;
- pour les minéralisations associées avec Lias (n = 4) :  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18,444 \pm 0,007$  ;  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15,686 \pm 0,005$  et  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38,546 \pm 0,037$  ;
- enfin, pour le Bathonien (n = 5) :  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18,403 \pm 0,015$  ;  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15,666 \pm 0,018$  et  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38,462 \pm 0,059$ .

À l'avenir, ce travail fournira des données de références si des analyses isotopiques sont réalisées à la demande des autorités locales pour mieux cerner l'origine des poussières échantillonnées dans les habitats ou dans le sang des personnes ayant une plombémie élevée. L'étude des isotopes du plomb démontrerait principalement si cet élément provient d'émission de sources naturelles correspondant aux fonds géochimiques locaux, du trafic routier ou de matériaux issues de produits manufacturés (insecticides, pigments pour les peintures, vernis, matières plastique...), voire un mélange de ces différentes sources.

Concernant l'approche opérationnelle mise en œuvre au cours de cette étude, la caractérisation en laboratoire de la spéciation du plomb dans des « sols » prélevés sur la commune de Saint-Laurent-le-Minier et deux autres communes témoins s'est appuyée sur l'utilisation de deux techniques différentes mais complémentaires, l'une par une caractérisation des phases porteuses via des méthodes physiques d'analyses, l'autre par des extractions chimiques séquentielles. Le couplage des techniques de

spéciation physique et chimique a permis une meilleure description des formes minérales du plomb en fonction du lieu géographique où ils ont été prélevés.

Ainsi, il a été observé par analyse des teneurs totales que les échantillons présentant des concentrations en plomb supérieures au pourcent ont été prélevés aux alentours des zones des anciens bassins de décantation (hameau de la papeterie) et de la zone près de la cascade. Ils sont constitués de sol pollué par des particules fines provenant probablement de ces anciens bassins à décantation situés sur ou à proximité des stations de prélèvement de ces échantillons. Ces sols comportent également de fortes concentrations en éléments métalliques (Zn, Ba, As...). En outre, l'analyse minéralogique des phases porteuses de ces métaux indiquent qu'elles sont majoritairement carbonatées (smithsonite ( $ZnCO_3$ ), cérusite ( $PbCO_3$ ) et sulfatées barytine ( $BaSO_4$ ). Les essais d'extraction séquentielle montre qu'en général, le Pb et le Cu sont principalement associés à la matière organique et/ou aux sulfures et à la fraction résiduelle. Le Zn est principalement associé à la fraction résiduelle et à la fraction échangeable (argiles et adsorption, libérés en milieu acide). Le Cd est principalement associé aux sites échangeables et aux oxydes. Le As, le Cr et le Ni sont principalement associé à la fraction résiduelle. En outre, il faut insister sur le fait que les essais de lixiviation à l'eau, présentent une fraction extraite en éléments métalliques très faible, très inférieure à un pourcent, ce qui permet d'insister sur le fait que leur mobilité sera réduite dans les conditions habituelles de l'environnement en milieu tempéré.

Concernant le plomb, il est principalement associé à la fraction matière organique oxydable et sulfures (F4) et à la fraction résiduelle (F5). Pour les échantillons les plus riches, ce dernier est le plus souvent associé entre 30 et 65 % à la fraction échangeable (F2). La fraction oxyde de fer et de manganèse (F3) est la moins représentée à l'exception de la fraction soluble (F1) marginale mais reste très variable d'un échantillon à un autre (de 1 à 30 %). À noter que pour plusieurs échantillons riches en Pb (Parcelle 32, contigu au parking de la cascade (08AL627), Parcelle maraîchage Delmot (08AL695) et Sol Falguières 2 (08AL713)), la fraction échangeable représente entre 45 et 65 % et que la fraction résiduelle ne représente que 5 à 15 %. Les résultats semblent cohérents avec la minéralogie du secteur où les carbonates (F2) et les sulfures (F4) sont les minéraux dominants (cérusite ( $PbCO_3$ ), anglésite ( $PbSO_4$ ) et galène ( $PbS$ )).

Concernant l'origine des échantillons comportant de fortes concentrations en éléments métalliques, les résultats minéralogiques et les analyses chimiques indiquent que les échantillons prélevés dans la vallée de la Vis à l'emplacement d'anciens installations minières ont des matrices carbonatées alors que les échantillons prélevés à l'Ouest de la Vis (Naduel, La Matte, Falguières et Rigal) et l'échantillon témoin prélevé sur la commune de Valcroze ont des matrices alumino-silicatés. Certains échantillons prélevés le long de la Crenze en amont et dans le bourg de Saint-Laurent-le-Minier ont des matrices à la fois carbonatés et alumino-silicatés. Ces constats plaident en faveur d'origines différentes des phases porteuses des métaux présentes dans ces « sols » : 1) le caractère alumino-silicaté témoignant d'une composition dominée par une signature autochtone, 2) tandis leur caractère carbonaté indiquerait un mélange entre une signature autochtone et une signature allochtone issue de « sédiments », plus



riche en éléments métalliques, charriés par la Crenze et ayant pour origine l'environnement anthropisé (verses, haldes) de l'exploitation des Malines en amont du Bourg.

Les résultats de cette étude montrent que la détermination de la spéciation et des phases porteuses d'un élément métallique ne permet généralement pas de déterminer de manière certaine la source émettrice de la pollution des sols, en particulier si le minerai a été extrait et transformé sur place, mais elle peut parfois y contribuer dans le cas où les espèces minérales identifiées, leurs teneurs et leurs distributions spatiales dans les milieux se distinguent sans ambiguïté de celles du fond géochimique naturel local. Néanmoins, pour affiner les conclusions de cette étude en terme de risque sanitaire, la caractérisation minéralogique couplée à des analyses granulométriques et chimiques des aérosols et des poussières déposées dans les habitats pourraient apporter des éléments de compréhension quant au mode d'exposition des personnes, en particulier à travers la voies d'inhalation si dernière est prédominante par rapport par celle par ingestion (portage mains-bouche ou denrées alimentaires). En outre, bien qu'on dispose de très peu de données sur l'influence qu'exerce la spéciation chimique du plomb et des autres métaux sur les effets toxiques, ou présumés tels, qui sont observées chez l'homme au cours d'exposition chronique, il est néanmoins reconnu que la spéciation chimique du plomb contribue à la biodisponibilité et la bioaccessibilité qui peuvent être mesurées expérimentalement (cf. essais de bioaccessibilité réalisés par l'INERIS sur ces échantillons).



## 8. Bibliographie

**Albarède F., Condomines M.** (1976) - La géochimie. Presses Universitaires de France, 126 p.

**Albarède F., Michard A., Cuney M.** (1985) - Les chronomètres Uranium-Thorium-Plomb. In Méthodes de datation par les phénomènes naturels, applications, Roth, E. & Poty, B eds. p. 125-176.

**Allègre C.J.** (2005) - Géologie Isotopique. Belin Ed. 495 p.

**Barriere H.** (1994) - Suivi et caractérisation géochimique de l'influence de la mine des Malines, après sa fermeture, sur le réseau hydrographique par comparaison avec des bassins non exploités ou non minéralisés de la région. DEA Univ. Montpellier, 68 p.

**Bacon J.R., Dinev N.S.** (2005) - Isotopic characterisation of lead in contaminated soils from the vicinity of a non-ferrous metal smelter near Plovdiv, Bulgaria. *Environmental Pollution* 134, p. 247-255.

**Baron S, Carignan J., Laurent S. Ploquin A.** (2006) - Medieval lead making on Mont-Lozère Massif (Cévennes-France): Tracing ore sources using Pb isotopes. *Applied Geochemistry* 21, p. 241-252.

**Bataillard P.** (2002) - Évolution de la spéciation du plomb et du cadmium dans les sols. Thèse de Doctorat. École Nationale du Génie Rural des Eaux et Forêt, Paris.

**Bernard A.** (1958) - Contribution à l'étude de la province métallogénique sous-cévenole. *Sci. de la Terre*, 7, p. 125-403, thèse ENSG Nancy, 640 p.

**Bernard A., Foglierini F.** (1959) - Mines métalliques des Cévennes. 3<sup>ème</sup> séminaire Int. étu. Mines Métall. Géol. Rev. Ind. Miner., 17 p.

**Bernard A., Foglierini F.** (1963) - Aperçu sur le trias métallifère en France. *Mémoires du BRGM*, vol. 15, p. 635-650.

**Bernard A., Foglierini F.** (1967) - Etude méthodologique sur la genèse des gisements stratiformes de plomb-zinc en environnement carbonaté. *Econ. Géol. Monograph.* 3, p. 267-277.

**Brun P. (de)** (1902) - Essai de minéralogie du département du Gard. P107.

**Baranger Ph.** (2007) - Appui à la DRIRE LRO sur le problème des sols du site des Malines. Rapport GEODERIS S 2007/06DE – 06LRO2202.

**Bornschein R.L., Clark C.S., Grote J., Peace B., Roda S., Succop P.** (1989) - Soil lead-blood lead relationship in a former lead mining town. *Environmental Geochemistry and Health*, 9, p. 149-160.

**Bosch B., Leleu M., Oustriere P., Sarcia C., Sureau J.F., Blommaert W., Gijbel R., Sadurski A., Vandelannoote R., Van Grieken R., Van 't Dack L.** (1986) - Hydrogeochemistry in the zinc-lead mining district of "les Malines" (Gard, France). *Chemical geology* 55, p. 31-44.

**Brévert O., Dupré B., Allègre C.** (1982) - Metallogenic provinces and the remobilisation process studied by lead isotopes: lead-zinc ore deposits from the southern Massif Central, France. *Econ. Geol.* 77, p. 564-574.

**Burnol A., Blanc P., Guyonnet D.** (2004) - Recommandations pour la modélisation des transferts métalliques dans les eaux souterraines. Rapport BRGM/RP-52910-FR.

**Cappuyens V., Swennen R., Niclaes M.** (2007) - Application of the BCR sequential extraction scheme to dredged pond sediments contaminated by pb-Zn mining: A combined geochemical and mineralogical approach. *Journal of geochemical exploration*, 93(2), p. 78-90.

**Caron C.** (1994) - Les minéralisations Pb-Zn associées au Paléozoïque inférieur d'Europe méridionale. Traçage isotopique Pb-Pb des gîtes de l'Iglésiente (SW Sardaigne) et des Cévennes et évolution du socle encaissant par la géochronologie U-Pb, Ar-Ar et K-Ar. Thèse, Univ. Montpellier, 222 p.

**Clark S. Bornschein R.L., Succop P., Peace B., Ryan J. and Kochanowski A.** (1989) - The Cincinnati soillead abatement demonstration project. *Environmental Geochemistry and Health*, 9, p. 287-300.

**Cornu S. and Clozel B.** (2000) - Extractions séquentielles et spéciation des éléments trace métalliques dans les sols naturels. Analyse critique. *Étude et Gestion des Sols* 7 3 (2000), p. 179-189.

**Disnar J.R.** (1996) - A comparison of mineralization histories for two MVT deposits, Trèves and Malines (Causses basin, France), based on the geochemistry of associated organic matter. *Ore Geology Reviews*, p. 133-156.

**Douglas G. Brookins** (1988) - Eh-Ph Diagrams for Geochemistry. Ed. Published by Springer-Verlag, Berlin.

**Faure G.** (1986) - Principles of isotope geology. John Wiley & Sons, 557 p.

**Fogliolini F., Bernard A., Verraes G.** (1980) - Le gisement des Malines (Gard) ; Zn, Pb. *Mémoires du B.R.G.M.*, no. 112, Gisements Français, Fascicule E5, 56 p.

**Glorennec.P., Laperche V., Guyonnet D.** (2007) - Plomb et santé : importance de la spéciation. Mieux caractériser le plomb dans les sols pour mieux évaluer les risques sanitaires associés. *Géosciences - La revue du BRGM pour une terre durable*, N° 5, p. 40-45.

**Gulson B.L.** (1986) - Lead isotopes in mineral exploration. Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, 245 p.

**Gulson B.L., Pisaniello D., McMichael A.J., Mizon K.J., Korsch M.J., Luke C., Ashbolt R., Pederson D.G., Vimpani G., Mahaffey K.R.** (1996) - Stable lead isotope profiles in smelter and general urban communities: a comparison of environmental and blood measures. *Environmental Geochemistry and Health* 18, p. 147-163

**Haack U.K., Heinrichs H., Gutsche F.H., Plessow K.** (2003) - The isotopic composition of anthropogenic Pb in soil profiles of northern Germany: evidence for pollutant Pb from a continent-wide mixing system. *Water, Air, and Soil Pollution* 150, p. 113-134.

**INERIS** (2006) - Plomb et ses dérivés, Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques.

**INERIS, BRGM, INVS, ADEME** (2009) - Mise en œuvre des outils de gestion des sites et sols pollués sur le site atelier de la commune de Saint-Laurent-le-Minier, Rapport du comité de pilotage, 05/05/2008.

**INSERM** (1999) - Plomb dans l'environnement - Quels risques pour la santé ? Ed. INSERM, Paris.

**INVS** (2006) - Guide d'investigation des cas de saturnisme de l'enfant.

**Koeppel V.** (?) - Lead isotopes as tracers of the origin of metals in ore deposits and of the evolution of continental crust: examples from western and central Europe. In Proceedings of the 27<sup>th</sup> International Geological Congress, Volume 12, p. 53-82.

**Lancelot J., Sarazin G., Allègre C.J.** (1971) - Composition isotopique du plomb et du soufre des galènes liées aux formations sédimentaires. Interprétations géologiques et géochimiques. *Contr. Mineral. and Petrol.* 32, p. 315-333.

**Lancelot J.R., De Saint-Andre B., De la Boisse H.** (1984) - Systématique U-Pb et évolution du gisement d'uranium de Lodève (France). *Mineral. Deposita* 19: p. 44-53.

**Lancelot J., Vella V.** (1989) - Datation U-Pb liasique de la pechblende de Rabejac. Mise en évidence d'une préconcentration uranifère permienne dans le bassin de Lodève (Hérault). *Bull. Soc. Géol. Fr.* 8, V, 2: p. 309-315.

**Laperche V., Dictor M.C., Clozel-Leloup B. et Baranger Ph.** (2004) - Guide méthodologique du plomb, appliqué à la gestion des sites et sols pollués. BRGM/RP-52881-FR, 136 p., 40 ill.

**Leach D., Bradley D., Lewchuk M., Symons D.T.A., Brannon J., Marsily G. de** (2001a) - Mississippi Valley-Type lead-zinc deposits through geological time: Implications from recent age-dating research. *Mineral. Deposita*, volume 36, n° 8, p. 711-740.

**Leach D., Premo W., Lewchuk M., Rouvier H., Macquar J.-C., Thibiéroz J., Henry B., Le Goff M.** (2001b) - Evidence for Mississippi Valley-type lead-zinc mineralization in the Cévennes region, Southern France, during Pyrenees orogeny. *Mineral Deposits at the Beginning of the 21<sup>st</sup> Century*: Balkema, Rotterdam, p. 157-160.

**Le Guen M.** (1989) - Les minéralisations Pb-Zn du Bathonien dans la région des Malines (Gard): cadre géodynamique, caractérisation isotopique (Pb) et implications génétiques. Thèse, Univ. Montpellier, 171 p.

**Le Guen M., Lancelot J.R.** (1989) - Origine du Pb/Zn des minéralisations du Bathonien Sud-Cévenol. Apport de la géochimie isotopique comparée du plomb des galènes, de leur encaissant et du socle. *Chron. Rech. Min.* 495, p. 31-36.

**Le Guen M., Orgeval J.J., Lancelot J.** (1991) - Lead isotope behaviour in a polyphased Pb-Zn ore deposit: Les Malines (Cévennes, France). *Mineral. Deposita* 26, p. 180-188.

**Le Guen M. Combes P.J.** (1998) - Typologie des minéralisations plombo-zincifères associées au Bathonien des Malines (Gard, France). *Documents BRGM*, Editor: Johan Z., Ohnenstetter D., vol. 158, p. 821-841.

**Lévêque M.H., Lancelot J.R., George E.** (1988) - The Bertholène uranium deposit. Mineralogical characteristics and U-Pb dating of the primary U mineralization and its subsequent remobilization: consequences upon the evolution of the U deposits of the Massif Central, France. *Chemical Geology* 69: p. 163-174.

**Lewchuk M.T., Rouvier H., Henry B., Le Goff M., Macquar J.-C., Leach D.** (2001) - Paleomagnetism of Mississippi Valley-type (MVT) mineralization in the southern border of the French Massif Central, and its relationship to Pyrenean orogenesis. *Econ. Geol.* en préparation.

**Macquar J.C.** (1968) – Contribution à l'étude géologique et métallogénique de la bordure méridionale des Cévennes. Le Trias de la région des Malines (30). Relations entre minéralisations Pb-Zn, la lithologie et la structure. Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle, Paris.

**Macquar J.C., Marini D., Rouvier H.** (1988) - Metallogenie post-triasique dans le district plombo-zincifère des Malines (Gard). *Documents BRGM*, vol. 158, p. 773-802.

**Marcoux E.** (1986) - Isotopes du plomb et paragenèses métalliques, traceurs de l'histoire des gîtes minéraux. Illustration des concepts de sources, d'héritage et de régionalisme dans les gîtes français, application en recherche minière. Thèse de Doctorat d'état, Université de Clermont-Ferrand, BRGM 1986 117, 289 p.

**Marcoux E., Brill H.** (1986) - Héritage et sources des métaux d'après la géochimie isotopique du plomb. *Mineral Deposita* 21, p. 35-43.

**Marini D.** (1986) – Etude des minéralisations Zn, Pb, Ba des conglomérats triasiques de la bordure du district des Malines (Gard, France). Thèse de l'Université de Paris VI, n° 86 41.

**Maton D., Laperche V., Le Strat P.** (2008) - Recherche d'une zone « témoin » dans le cadre de la démarche IEM sur la commune de Saint-Laurent-le-Minier (30), Contexte géologique et gîtologique de la minéralisation en Pb-Zn de la bordure sous-cévenole. BRGM/RP-56454-FR, 95 p.

**Monna F., Galop D., Carozza L., Tual M., Beyrie A., Marembert F., Chateau C., Dominik J., Grousset F.E.** (2004) - Environmental impact of early Basque mining and smelting recorded in a high ash minerogenic peat deposit. *Science of the Total Environment*, 327, p. 197-214.

**Morin G., Ostergren J.D., Juillot F., Ildefonse P., Calas G. and Brown G.E.Jr** (1999) – XAFS determination of the chemical form of lead in smelter-contaminated soils and mine tailings: importance of adsorption processes.

**Orgeval J.J.** (1976) - Les remplissages karstiques minéralisés; exemple de la mine des Malines (Gard, France). *Memoire Hors Série - Société Géologique de France*, no. 7, p. 77-83.

**Patterson C.C.** (1956) - Age of meteorites and the earth. *Geochim. Cosmochim. Acta* 10, p. 230-237.

**Rabinowitz M.B. and Bellinger D.C.** (1988) - Soil lead blood lead relationship among Boston children. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 41, p. 791-797.

**Rouvier H., Henry B., Le Goff M., Macquar J.-C., Thibiéroz J., Lewchuk M.T., Leach D.** (2001a) - Paleomagnetic dating of widespread remagnetization on the southeastern border of the French Massif Central and implications for fluid flow and MVT mineralization, *Geophysics International*, Volume 145, Issue 2, p. 368-380.

**Rouvier H., Henry B., Macquar J.-C., Le Goff M., Thibiéroz J., Lewchuk M. T., Leach D.** (2001b) - Réaimantation régionale, migration de fluides et minéralisations dans la bordure cévenole (Massif Central, France), *Bull. Soc. Géol. Fr.* N° 172, p. 503-516.

**Roy S., Négrel Ph.** (2001) - A Pb isotope and trace element study of rainwater from the Massif Central (France). *Science of the Total Environment*, Vol. 277, p. 225-239.

**Savary V.** (1991) - Caractérisation géochimique des eaux au voisinage d'un site minier Pb-Zn en fin d'exploitation : concentrations des éléments métalliques polluants et traçage des sources par la composition isotopique du plomb. DEA Univ. Montpellier, 39 p.

**Scolari G.** (1959) - Rapport de stage effectué en avril 1959 à la Société minière et Métallurgique de Penaroyay – Mines des Malines (Gard), p. 9 + cartes.

**Sinclair A.J., Macquar J.C., Rouvier H.** (1993) - Re-evaluation of lead isotopic data, southern Massif Central, France. *Mineral. Deposita* 28, p. 122-128.

**Templeton D.M., Ariese F. et al.** (2000) - Guidelines for Terms related to Chemical Speciation and Fractionation of Elements. Definitions, Structural Aspects, and Methodological Approaches. *Pure Applied Chemistry*, Vol. 72, No. 8, p. 1453-1470.

**Tessier A., Campbell P.G.C. et Bisson M.** (1979) - Sequential extraction procedure for speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51 (1979), p. 844-850.

**Verraes G.** (1976) – Contribution à l'étude géologique des minéralisations plombo-zincifères du quartier de pomègues. Mine des Malines, Gard. DES, Univ., Sc. et Tech. Montpellier.

**Verraes G.** (1979) – Contribution à l'étude de la province métallogénique sous-cévenole, les gîtes Pb-Zn de Montdardier, La Sanguinède et 102. District des Malines (Gard), France.

**Verraes G.** (1983) - Étude monographique du district minier des Malines et de ses environs (Provinces sous-cévenole – France). Thèse présentée à l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc pour obtenir le grade de Docteur d'État, mention Sciences, Tomes I et II.

**Wetherill G.W.** (1956) - Discordant uranium-lead ages. *Trans. Amer. Geophys. Union* 37, p. 320-326.

**White W.M.** (2003) - Geochemistry, livre disponible sur le web à <http://www.imwa.info/geochemistry/>

### Sites internet consultés

MERIMEE : Inventaire du patrimoine architectural  
<http://www.culture.gouv.fr/culture/inventai/patrimoine/>



INFOTERRE : Base de données géoscientifiques

<http://infoterre.brgm.fr/>

BASIAS : Inventaire des anciens sites industriels et activité de services

<http://basias.brgm.fr>

BASOL : Base de données sur les sites et sols pollués ou potentiellement pollués  
appelant une action des pouvoirs publics, à titre préventif ou curatif

<http://basol.environnement.gouv.fr/>

SIG Mines France :

<http://sigminesfrance.brgm.fr/sig.asp>



## 9. Lexique

Ampélite :	Roche schisteuse, noirâtre, dérivée d'argiles riches en matières organiques (charbonneuses, bitumeuses) et en pyrite, anciennement utilisée pour traiter les vignobles.
Barytine :	Minéral constitué de sulfate de baryum ( $\text{BaSO}_4$ ).
Blende :	Minéral constitué de sulfure de zinc ( $\text{ZnS}$ ).
Calamine ou hémimorphite :	Nom usuel d'un sorosilicate orthorhombique de zinc de formule chimique $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ . Dans le domaine minier, on appelle indistinctement « calamines », la calamine, la smithsonite et la willémitte, qui avec la sphalérite constituent les principaux minerais de zinc.
Cérusite :	Minéral constitué de carbonate de plomb ( $\text{PbCO}_3$ ).
Galène :	Minéral constitué de sulfure de plomb ( $\text{PbS}$ ).
Gîte :	syn. de gisement, mais réservé le plus souvent à des masses minérales comportant un ou plusieurs métaux susceptibles d'une exploitation (gîte métallifère).
Horst :	Élément tectonique constitué de failles normales de même direction, limitant des compartiments de plus en plus abaissés en s'éloignant du milieu de la structure.
Indice :	pour une substance donnée, traces observées en un point permettant d'envisager que cette substance existe non loin en plus grande abondance.
Karstique :	Relatif au karst ou plateau calcaire où prédomine l'érosion chimique.
Mésozoïque :	Ère géologique ayant duré de 230 à 65 millions d'années. Elle comprend le Trias, le Jurassique et le Crétacé.
Orogénèse :	Ensemble des processus géodynamiques qui conduisent à la formation des chaînes de montagnes.
Orogénèse varisque (ou hercynienne) :	qui s'est déroulé de 340 à 290 millions d'années.
Pechblende :	Minerais d'uranium et de radium.
Smithsonite :	Minéral constitué de carbonate de zinc ( $\text{ZnCO}_3$ ).



## **Annexe 1**

### **Extrait de la carte géologique du Vigan (zones de Saint-Laurent-le-Minier et Montdardier)**

CARTE GÉOLOGIQUE DE LA FRANCE A 1/50 000

LE VIGAN

Coordination des contours et réalisation de la maquette par **Bruno Alabouvette**, ingénieur géologue au Bureau de recherches géologiques et minières  
 Les explorations et les traces géologiques ont été effectués de 1978 à 1981 par  
**Yves Bodere**, assistant au laboratoire de géologie historique de l'université de Montpellier, pour les terrains paléozoïques et cristallins  
**Bruno Alabouvette**, pour l'ensemble de la couverture sédimentaire  
**Henri Paley**, ingénieur géologue au BRGM pour l'hydrogéologie  
 Ont été utilisés, en outre, pour les terrains mésozoïques les levés effectués pour le projet de rédaction de la carte à 1/50 000 LE VIGAN par :  
**Michel Séguier**, maître de conférences à l'USTL, Montpellier, ainsi que les levés partiels aux contributions inédites, de :  
**Paul Le Strat**, ingénieur géologue au BRGM  
**Paul Ellenberger**, maître de recherches au Centre national de la recherche scientifique  
**Jean-Claude Manqzar**, assistant au laboratoire de géologie appliquée de l'université de Paris VI  
**Armand Courmeil**, ingénieur géologue au BRGM  
 Cette feuille a été publiée en 1988

**FORMATIONS SUPERFICIELLES**  
**Formations fluviales déposées en terrasses**  
 Alluvions d'âge wurmien (au niveau de la foliation)  
 Sables et graviers, généralement recouverts de limons  
 Fz - Alluvions du lit majeur des rivières et des très basses terrasses  
 F - Alluvions indifférenciées, à l'amont des vallées  
 Alluvions d'âge wurmien à rissien  
 Fy - Basses terrasses, 5 à 10 m au-dessus de l'étiage des rivières  
 Galets peu altérés, à matrice siliceuse claire  
 Fx - Moyenne terrasse, 15 à 20 m au-dessus de l'étiage des rivières  
 Galets peu altérés, à matrice argileuse rouge en profondeur  
 Fx-y - Wurmien ou rissien indifférencié  
 Fw - Alluvions d'âge quaternaire ancien ou moyen  
 Hautes terrasses, 30 à 60 m au-dessus de l'étiage des rivières  
 Galets siliceux empâtés d'argile rouge à brun-rouge  
 Fv - Epandage fluvial d'âge quaternaire très ancien ou pliocène  
 Gros galets en plaçages  
**Formations fluviales en cônes ou en couverture de glaciais**  
 FC - Epandages en glaciais terrassés d'âge wurmien  
 Mince ouverture de galets et de graviers émoussés  
 FCy - Glaciais supérieur  
 FCx - Glaciais inférieur  
 J - Cônes d'épandages d'âge rissien à wurmien  
 Galets et gaillifrats, souvent ornés par une matrice argileuse rouge  
**Formations de versants**  
 E - Eboulis et formations de versants indifférenciés  
 Blocs, gaillifrats (grès), masses glissées  
 Eb - Eboulis et formations de versants consistés d'âge rissien probable  
 Gaillifrats calcaires à ciment rougeâtre  
**Dépôts de sources**  
 U - Travertins  
**Formations résiduelles**  
 R - Dépôts résiduels conservés dans les dépressions et les effondrements  
 d'origine karstique

**TERRAINS SÉDIMENTAIRES**  
**Quaternaire**  
 Stampien  
 Marnes, grès, conglomérats, lignites  
 1 - Calcaires d'eau douce  
 2 - Bancs de conglomérats  
**Crétacé**  
 C - Crétacé supérieur  
 Calcaires gréseux roux  
 Nivernien  
 N15b - Calcaires biotritiques  
 N15a - Calcaires argileux et marnes calcaireuses  
**Valanginien**  
 n2b - Marnes gris-noir (Valanginien supérieur)  
 n2M - Calcaire gravelleux ("médian")  
 n2M - Calcaire gravelleux ("médian")  
 n2a - Calcaires argileux et marnes  
 1 - trace de bancs  
**Berriestin**  
 n1 - Calcaires argileux et marnes  
 1 - trace de bancs  
 n1b - Berriestin supérieur marnéux  
 n1a - Berriestin inférieur et moyen calcare

**Jurassique**  
 Portlandien  
 j1 - Portlandien indifférencié indifférencié  
 j1 - Jurassique supérieur indifférencié  
 j1M - Facies de plate-forme interne, calcaire gravelleux, dolomie en plaquette  
 j1M - Facies de bordure récifale, calcaire blanc corallien  
 j1 - Facies de talus externe, calcaire biotritique  
 j1M - Facies de plate-forme externe, concave fin à chailles et blocs de radiostromatolite  
 j1M - Portlandien indifférencié dolomique, dolomie massive  
**Kimmeridgien**  
 k1 - Calcaires subliothogoniques massifs (Kimmeridgien supérieur)  
 k1 - Dolomie saccharole sombre  
 k1 - Calcaires fins en gros bancs (Kimmeridgien inférieur)  
 k1 - Dolomie  
**Oxfordien**  
 o1 - Marnes grumeleuses et calcaires argileux (Oxfordien supérieur)  
 o1 - Calcaires fins en petits bancs en plaquettes  
 o1 - Calcaires fins en bancs moyens  
 o1 - Marnes et calcaires marnés grumeleux et glauconieux (Oxfordien moyen)  
 o1 - Calcaire Oxfordien indifférencié  
 o1 - j1 - j1M - j1M - Dolomie  
**Callovien**  
 c1 - Marnes et calcaires marnés gris-bleu ou rouille  
 \* Affaiblissement ponctuel  
**Bathonien**  
 b1 - Dolomie massive

**Avellanien Bajocien**  
 a1-j1 - Calcaires roux à Coniostratoceras et coccaire à chailles  
 a1M - Marnes grises supérieures  
 a1j1 - Marnes grises et Bajocien indifférenciés  
**Domérien Toarcien**  
 i1-8 - Marnes grises à Ammonites pyrénées et Schistes carton  
 (i1) - Toarcien supérieur, marnes grises à fossiles pyrénées  
 (i1) - Toarcien inférieur et moyen, Schistes carton  
 i1a - Calcaires gris-bleu, grès, dolomie (Domérien supérieur)  
 i1a - Marnes grises à Fines subovales (Domérien inférieur)  
 i1-8 - Domérien-Toarcien indifférenciés ; marnes grises  
**Sinemurien-Carven**  
 sa - Calcaires siliceux (Carven supérieur)  
 sa - Calcaires à dents feuilleées (Carven-Carven inférieur)  
 sa - Calcaires fins à chailles (Echourgen supérieur)  
 sa - sa - Les calcaires indifférenciés  
 Calcaires noduleux et calcaires à chailles  
 sa - Dolomies arietiques (Sinemurien-Lotharingien inférieur)  
 sa - Calcaires noduleux (Sinemuriens)  
**Hettangien**  
 h1-2 - Dolomies prismatiques et laminites  
 h1 - Formation rouge rayée  
 h1a - Calcaires argileux ornés et marnes  
**Trias**  
 L1 - Keuper supérieur (Rhätien) : argiles et grès quartziteux  
 L1-10 - Keuper moyen : argiles bariolées supérieures  
 L1-11 - Rhét-Triès indifférencié  
 L1-7 - Formation argilo-carbonatée médiane  
 L1-10 - Dolomie  
 L1-11 - Série argilo-gréseuse  
 L1-5 - Grès et conglomérats de base  
 L1-5 - Conglomérats dolomitique  
 L1-5 - Série argilo-dolomitique  
 L1-5a - Conglomérat à éléments de socle  
**Carbonifère post-plissement**  
 h1 - Bitumeux  
 Grès, sables, conglomérats  
 3 couches de houille  
**Cambrien et Ordovicien anti-plissement**  
 Cambrien-Ordovicien  
 k1-02 - Série lynchidolite gréo-peltique  
 k1-03 - Schistes noirs ampétois  
 k1-04 - Schistes à diatomite  
 k1-05 - Série gréo-peltique  
 k1-06 - Série gréo-peltique à bancs de quartzites  
 k1-07 - Série schisto-gréseuse  
**Cambrien**  
 k1 - Série schisto-carbonatée  
 k1 - Duomo, calcaire noir, Schistes ampétois  
 k1 - Schistes fins  
 k1 - Dolomie  
 k1 - Niveau volcanico-sédimentaire  
 k1 - Série lynchidolite gréo-peltique  
 k1 - Série lynchidolite gréo-peltique  
 k1 - Série volcanico-sédimentaire  
 k1 - Série gréo-peltique à grès grauwackeux ou psammiteux  
 k1 - Série indifférenciée  
 k1 - Bancs de quartzites intercalés dans  
 k1 - k1-1 - k1-10 - k1-12

**ROCHES MÉTAMORPHIQUES OU MAGMATIQUES**  
 γC - Orthogneiss de Peyrolles  
 γ - Granite, granodiorite  
 μF - Microgneiss, apfite, pegmatite  
 Q - Filons de quartz  
 Métamorphisme de contact  
 Cornéennes et schistes à biotite

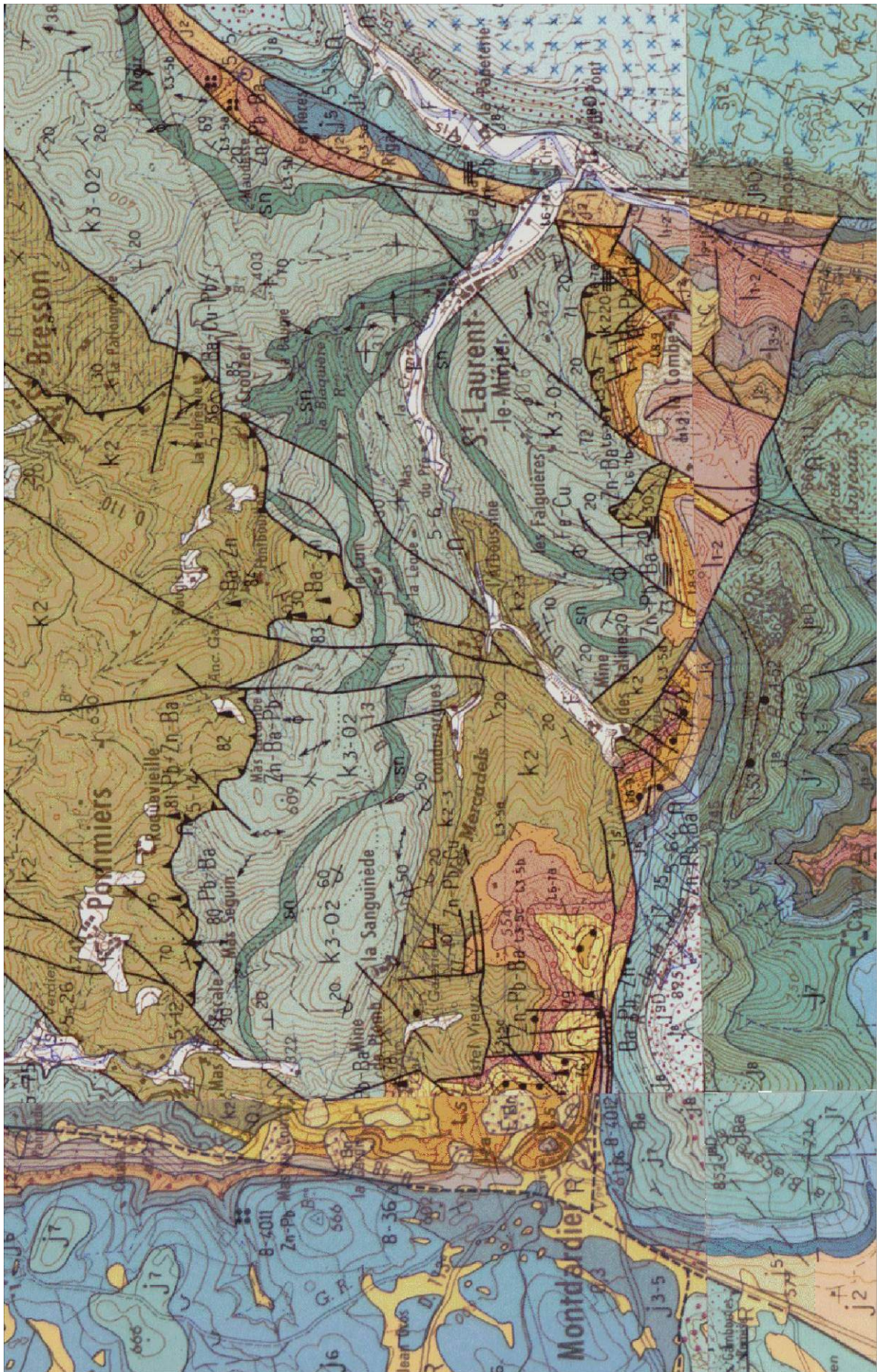
**SYMBOLES STRUCTURAUX**  
 (l'ordre des pentes et plissements exprime en degrés)  
 - Stratification  
 M - Pente normale  
 + - Pente horizontale  
 - - - - - Pente verticale  
 60° - Pente renversée  
 - - - - - Pente horizontale renversée  
 - Schistosité de flux ou foliation  
 50° - Incluse  
 - - - - - Verticale  
 - - - - - Horizontale  
 M - Foliation magmatique  
 - Linéation et pils  
 - - - - - Linéation d'intersection S1/S2  
 - - - - - Linéation d'allongement  
 - - - - - Crénulation et petites pils post-schistose  
 - - - - - Linéation ondulée  
 - - - - - Linéation horizontale  
 - - - - - Linéation horizontale par intersection de surfaces  
 - - - - - Linéation minérale horizontale

1 - Contour géologique observé  
 2 - Contour supposé (sur l'exemple du faciès)  
 3 - Facies observé  
 4 - Facies supposé  
 5 - Facies inverse  
 6 - Base de charriage

**Hydrogéologie karstique**  
 - Source karstique pléine importante  
 - Perte  
 - Aven  
 - Grotte  
 - Relation hydrologique démontrée par traçage  
**Sondages**  
 S1 - Sondage pétrolier avec son indicatif  
 - Sondage de reconnaissance  
 7-68 - Numéro d'archive ou Service géologique national

**RESSOURCES DU SOUS-SOL ET EXPLOITATIONS**  
**Minéralisations et substances utiles**  
 Ca - Calcaire  
 G - Gravier  
 D - Calcaire dolomitique  
 Gy - Gypse  
 Zn - Zinc  
 Cu - Cuivre  
 Pb - Plomb  
 Ag - Argent  
 Ba - Baryum  
 Au - Or  
 W - Tungstène  
 Sr - Strontium  
 As - Arsenic  
 F - Fluor  
 Fe - Fer  
 Cl - Chlorure  
 U - Uranium

**Formes des gîtes**  
 - Gîte ou indice de morphologie non précisée  
 - Gîte stratiforme  
 - Gîte filonien avec sa direction  
 - Gîte filonien sans orientation connue  
 - Emprise des principales exploitations souterraines  
 - Aneux  
 - Mineralisation émissive  
 - Stockwerk  
 - Numéro arbitraire attribué aux gîtes ou travaux permettant de les individualiser au tableau de la notice  
 - Carrière à ciel ouvert en exploitation  
 - Carrière à ciel ouvert abandonnée







## **Annexe 2**

# **L'analyse isotopique du plomb et quelques applications dans le domaine minier**



## 1. LES ISOTOPES : QUELQUES NOTIONS

Les éléments chimiques constituant la matière sont bâtis sur un modèle identique avec un atome constitué d'un noyau composé de protons, chargés positivement, et de neutrons, électriquement neutres. Autour de ce noyau gravitent des électrons, chargés négativement. Chaque atome se distingue donc par son nombre de protons ou d'électrons, appelé numéro atomique  $Z$ , son nombre de neutrons  $N$  et son nombre de nucléons  $A$  (protons + neutrons). Le nombre de protons est égal au nombre d'électrons, ce qui assure la neutralité de l'atome. L'ensemble des atomes dont le noyau possède le même couple ( $Z$ ,  $A$ ) est appelé un nucléide ; un élément chimique correspond à l'ensemble des atomes de même numéro atomique  $Z$ . La cohésion des nucléons dans les noyaux atomiques est assurée par les forces nucléaires (interaction forte) qui sont attractives, intenses, indépendantes de la charge électrique et de faible portée. Au sein du noyau atomique, ces forces nucléaires attractives l'emportent sur les forces coulombiennes répulsives qui existent entre les protons.

Le mot *Isotope* est composé du grec isos « égal, le même » et topos « lieu, place », proprement « qui occupe la même place ». Le mot isotope fait référence à la classification de Mendeleïev car pour un même élément chimique, il peut exister différents noyaux. En effet, si le nombre de protons est toujours égal à  $Z$ , le nombre de neutrons peut varier et on parle alors d'isotopes de l'élément chimique. Les isotopes sont caractérisés par le nombre de nucléons (protons + neutrons)  $A$ . On différencie les isotopes d'un élément  $X$  par la notation  ${}^A X$  avec par exemple, le noyau de l'atome d'hydrogène qui est constitué d'un proton pouvant à l'état naturel être accompagné de zéro, un ou deux neutron(s). L'hydrogène existe donc sous trois formes isotopiques  ${}^1\text{H}$ ,  ${}^2\text{H}$  (appelé deutérium, noté D) et  ${}^3\text{H}$  (appelé tritium, noté T). Les propriétés chimiques des isotopes d'un même élément sont identiques car ces isotopes ont le même nombre d'électrons. Par contre selon la configuration du noyau (c'est-à-dire la valeur de  $A$  et le rapport  $Z/A$ ) les noyaux atomiques peuvent être stables s'ils contiennent un nombre suffisant de neutrons pour compenser la forte concentration de charges positives issues des protons.

Classiquement, tous les noyaux connus peuvent être classés en fonction de leur nombre de charges  $N$  (nombre de neutrons présents dans un noyau) et de leur nombre de masse  $Z$  (nombre de protons). Dans cette représentation  $N$  en fonction de  $Z$ , tous les noyaux placés dans la même colonne de la classification de Mendeleïev sont tous les isotopes connus d'un même élément. Les noyaux stables se situent dans la partie de la représentation  $N$  en fonction de  $Z$  dite vallée de stabilité. La Figure 30 donne une illustration des répartitions des isotopes dans le diagramme complet. La vallée de la stabilité est indiquée en noir et comprend les isotopes  ${}^1\text{H}$  et  ${}^2\text{H}$ ,  ${}^3\text{He}$  et  ${}^4\text{He}$ ,  ${}^6\text{Li}$  et  ${}^7\text{Li}$ , et ainsi de suite jusqu'à  ${}^{16}\text{O}$ ,  ${}^{17}\text{O}$  et  ${}^{18}\text{O}$ . On constate que pour  $Z < 20$  la vallée de stabilité est située au voisinage de la droite  $N = Z$  ; pour  $Z > 20$ , la vallée de stabilité est située au-dessous de cette droite. De facto, les noyaux avec des nombres identiques de protons et/ou de neutrons sont plus stables. Les modèles modernes issus de la physique quantique (dits en couche ou en carapace) faisant intervenir les niveaux d'énergie dans les noyaux permettent de définir la série de ce que l'on appelle les nombres magiques de  $Z = 2, 8, 20, 28, 50$  et  $82$  et  $N = 2, 8, 20, 28, 50, 82$  et  $126$ . Les

noyaux atomiques d'un élément correspondant à ces nombres magiques ont une grande stabilité impliquant une représentation importante dans la nature.

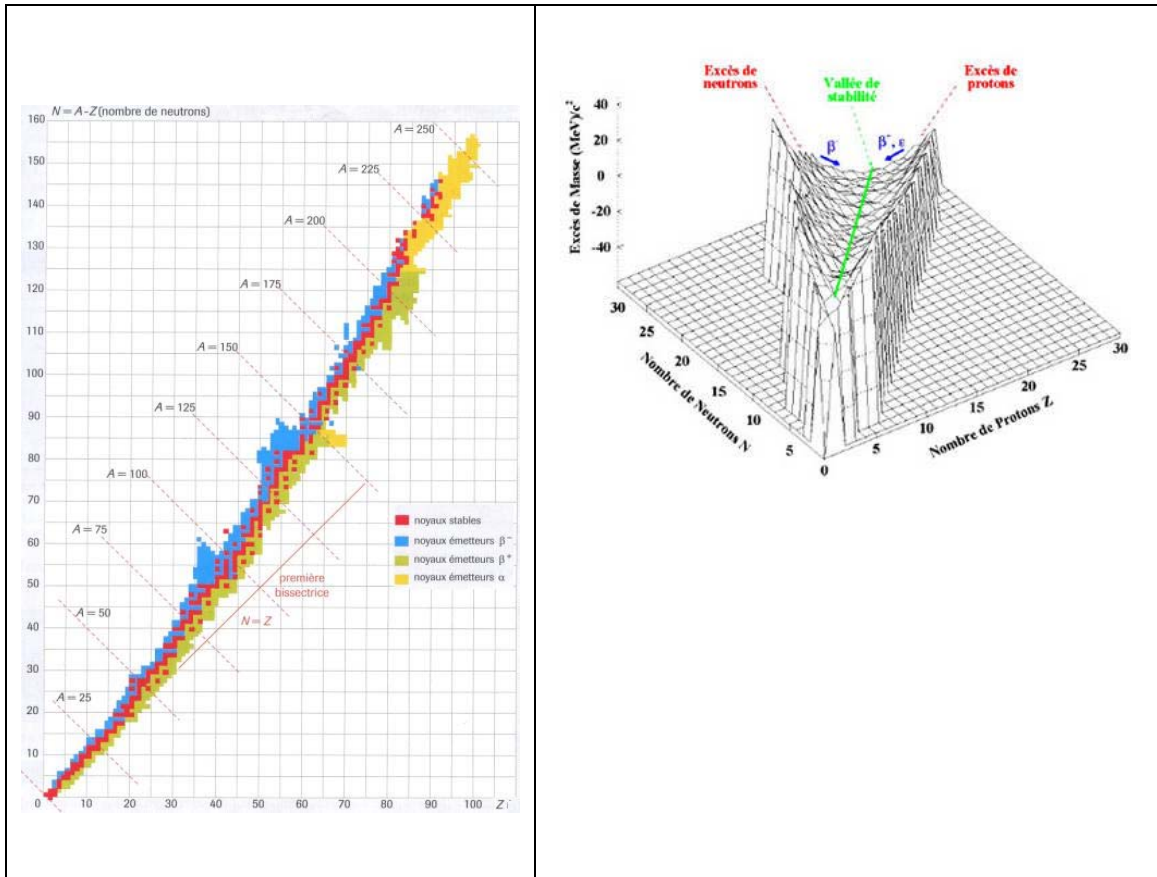


Figure 30 : Diagrammes N - Z ou diagramme Segré : de part et d'autre de la vallée de stabilité ( $N = Z$ ) se distribuent les nucléides radioactifs connus à ce jour.

En dehors de la vallée de stabilité, les noyaux sont dit instables et correspondent aux noyaux qui ont un excès ou un défaut de neutrons par rapport aux isotopes stables de même nombre de charge. Au-delà de la valeur de  $Z > 83$ , les noyaux ne sont pas stables et sont dits radioactifs. Chaque noyau radioactif (noyau père) va se transformer en noyau stable (noyau fils) en une ou plusieurs désintégration(s) spontanée(s) en émettant une particule ( $\alpha$  ou  $\beta$ ) et généralement un rayonnement  $\gamma$ . Au cours de ce processus, il y aura une émission de particules qui pourra être accompagnée de rayonnements électromagnétiques. Ce phénomène porte le nom de radioactivité.

Les noyaux instables se divisent en trois catégories selon la place qu'ils occupent par rapport à la vallée de la stabilité. Les noyaux placés en bout de la vallée de la stabilité sont les plus lourds. Ils atteignent la stabilité en émettant des particules  $\alpha$ . Les noyaux placés au-dessus et au-dessous de la vallée de la stabilité sont radioactifs  $\beta^-$ . Chaque nucléide radioactif est caractérisé par la probabilité de désintégration d'un noyau par unité de temps. Signalons enfin que deux éléments qui possèdent le même nombre de nucléons sont des isobares ( $Z$  différents,  $A$  identiques), par exemple le Carbone 14 et

l'Azote 14 et que des éléments qui ont le même nombre de neutrons sont dits isotones (Z différents, A différents, N identiques), par exemple le Carbone 13 et l'Azote 14.

Les isotopes se désintégrant par radioactivité s'appellent des isotopes radioactifs ou isotopes pères et ils génèrent des isotopes dits radiogéniques ou isotopes fils. Pour les isotopes « radioactifs-radiogéniques », la désintégration radioactive de l'élément père réalise un fractionnement isotopique mais avec deux atomes différents. La vitesse de désintégration d'un isotope père P en isotope fils F est proportionnelle à la quantité d'isotope père selon :

$$dP/dt = -\lambda P \quad (1)$$

où  $\lambda$  est la constante de désintégration qui représente la vitesse de ce processus et dépend de l'isotope considéré. On obtient :

$$P = P_0 e^{(-\lambda t)} \quad (2)$$

où  $P_0$  est la quantité d'isotope père au temps  $t = 0$  qui diminue exponentiellement au cours du temps. Ceci permet de définir la période de demi-vie ( $T_{1/2}$  en années) qui correspond au temps au bout duquel la quantité initiale d'élément père a été divisée par deux et s'exprime par :

$$T_{1/2} = \ln(2)/\lambda \quad (3)$$

La quantité F d'isotope fils observée au temps t est égale à la quantité d'isotopes initiale  $F_0$  présente à l'état initial  $t = 0$ , augmentée de la quantité d'isotopes radiogéniques créée par désintégration de l'isotope père en un temps t. Ceci s'exprime selon :

$$F = F_0 + P [e^{(\lambda t)} - 1] \quad (4)$$

La mesure des compositions isotopiques donne les proportions entre les isotopes et la notation en « rapport isotopique » se fait avec au numérateur l'isotope radiogénique ou radioactif, et au dénominateur un isotope non radioactif et non radiogénique du fils,  $F_s$ . On obtient alors :

$$F/F_s = (F/F_s)_0 + (P/F_s) \times [e^{(\lambda t)} - 1] \quad (5)$$

Cette équation est la base des applications des systèmes isotopiques à la géochronologie (datation des roches comme les systèmes Rb-Sr, Sm-Nd, U-Pb...).

On en dérive :

$$t = 1/\lambda \{1 + (F/F_s - (F/F_s)_0)/(P/F_s)\} \quad (6)$$

Ceci permet de calculer des âges selon la méthode des isochrones (résumé dans Albarède et Condomines, 1976 ; Faure, 1986 ; Allègre, 2005). L'équation (5) correspond à une droite d'équation  $y = b + xa$  si t est une constante. Soit dans un diagramme de coordonnées  $x = (P/F_s)$  et  $y = F/F_s$ , la pente de la droite  $a = (e^{\lambda t} - 1)$  est proportionnelle à l'âge t et l'origine  $b = (F/F_s)_0$  donne la valeur du rapport isotopique initial.

## 2. DATATION PAR LES ISOTOPES DU PLOMB

L'uranium ( $Z = 92$ ,  $218 < A < 242$  ;  $M = 238,02891$ ) possède de nombreux isotopes dont aucun n'est stable dans la nature. Les isotopes  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  et  $^{238}\text{U}$  possèdent une demi-vie très longue (respectivement de  $2.4 \cdot 10^5$ ,  $4.5 \cdot 10^9$  et  $1.4 \cdot 10^{10}$  ans), les autres ayant des demi-vies très courtes et donc des abondances dans la nature négligeables.  $^{235}\text{U}$  et  $^{238}\text{U}$  par une suite de désintégrations  $\alpha$  et  $\beta^-$  se transforment en  $^{207}\text{Pb}$ , et  $^{206}\text{Pb}$ , respectivement. Le thorium ( $Z = 90$  et  $209 < A < 238$  ;  $M = 232,0381$ ) possède de nombreux isotopes dont aucun, comme pour l'uranium, n'est stable dans la nature. Un seul isotope ( $^{232}\text{Th}$ ) possède une demi-vie très longue, les autres ayant des demi-vies très courtes et ont donc des abondances dans la nature négligeables. Le  $^{232}\text{Th}$  par une suite de désintégration  $\alpha$  et  $\beta^-$  comparable à celles de  $^{235}\text{U}$  et de  $^{238}\text{U}$ , se transforme en  $^{208}\text{Pb}$ .

Etant donné, les demi-vies relativement courtes ( $\ll \text{Ma}$ ) des différents membres de ces séries radioactives, il devient possible de considérer un équilibre radioactif entre ces différents isotopes de l'uranium, du thorium et du plomb. C'est la notion d'équilibre séculaire où le premier membre de la famille se désintègre pour donner le dernier (cf. Figure 31).

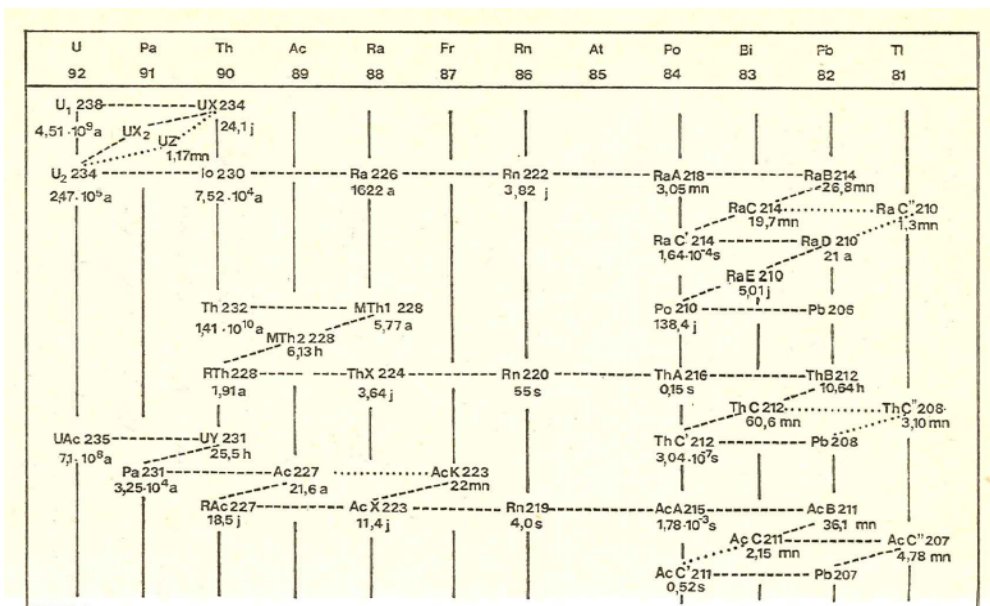


Figure 31 : Chaînes radioactives naturelles de l'uranium et du thorium (d'après Albarède et Condomines, 1976).

Le Plomb ( $Z = 82$  et  $180 < A < 214$  ;  $M = 207,2$ ) possède de nombreux isotopes et seul 3 sont stables dans la nature ( $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  et  $^{208}\text{Pb}$ ) et sont dit radiogéniques de par leur origine dans les désintégrations de  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  et  $^{232}\text{Th}$ . Un seul ( $^{204}\text{Pb}$ ) possède une demi-vie très longue, de l'ordre de  $10^{17}$  ans et est considéré comme référence.

Les trois familles radioactives peuvent se résumer sous la forme de l'équation 4 adaptée pour les désintégrations U et Th :

$^{206}\text{Pb} = (^{206}\text{Pb})_0 + (^{238}\text{U}) \times [e^{(\lambda_{238}t)} - 1]$	$\lambda_{238} = 1.55125 \cdot 10^{-10} \text{ an}^{-1}$	Demi-vie = $4.468 \cdot 10^9$
$^{207}\text{Pb} = (^{207}\text{Pb})_0 + (^{235}\text{U}) \times [e^{(\lambda_{235}t)} - 1]$	$\lambda_{235} = 9.8485 \cdot 10^{-10} \text{ an}^{-1}$	Demi-vie = $0.704 \cdot 10^9$
$^{208}\text{Pb} = (^{208}\text{Pb})_0 + (^{232}\text{Th}) \times [e^{(\lambda_{232}t)} - 1]$	$\lambda_{232} = 4.9475 \cdot 10^{-11} \text{ an}^{-1}$	Demi-vie = $14.010 \cdot 10^9$

En divisant chacun des termes de ces équations par le  $^{204}\text{Pb}$ , seul isotope du plomb à ne pas être radiogénique, les équations chronométriques suivent alors l'équation 5 et sont décrites ci-dessous pour les 3 systèmes :

$$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = (^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_0 + (^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}) \times [e^{(\lambda_{238}t)} - 1] \quad (7)$$

$$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = (^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_0 + (^{235}\text{U}/^{204}\text{Pb}) \times [e^{(\lambda_{235}t)} - 1] \quad (8)$$

$$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = (^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_0 + (^{232}\text{Th}/^{204}\text{Pb}) \times [e^{(\lambda_{232}t)} - 1] \quad (9)$$

Par exemple pour le  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  correspond au ratio actuel dans le minéral,  $(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_0$  correspond au ratio du plomb incorporé dans le minéral lors de sa formation (ou de la fermeture du système, voir Allègre, 2005) et  $(^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb})$  correspond au ratio actuel dans le minéral. Il en est de même pour  $^{207}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ . Par convention, le rapport  $(^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb})$  est désigné par  $\mu$ .

Ces chronomètres U-Th-Pb en fonction des types de systèmes. Dans le cas où le système ne contient que peu de plomb (comme les zircons), on utilise la méthode concordia ; si le système contient du plomb initial et l'isotope père est assez abondant, on utilise la méthode Th-Pb ; si le système contient du plomb initial et l'isotope père n'est pas assez différent au cours de l'histoire du système, on utilise la méthode Pb-Pb.

Il est donc possible de tracer des diagrammes isochrones comme dans d'autres systématiques impliquant des couples pères-fils comme Rb-Sr et Sm-Nd par exemple. Cependant, les points expérimentaux ne sont fréquemment pas complètement alignés par suite d'une altération récente pouvant avoir entraîné une perte en uranium. Dans ce cas, par combinaison des équations 7 et 8, on obtient :

$$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} - (^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_0 / ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} - (^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_0 = ^{235}\text{U}/^{238}\text{U} \times [e^{(\lambda_{235}t)} - 1] / [e^{(\lambda_{238}t)} - 1]$$

Le rapport actuel  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  est de 137,88 d'où :

$$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} - (^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_0 / ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} - (^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_0 = 1/137.88 \times [e^{(\lambda_{235}t)} - 1] / [e^{(\lambda_{238}t)} - 1]$$

En construisant la représentation graphique des variations de  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  en fonction de  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , chaque échantillon de roche sera un point dans le diagramme. Si les échantillons ont le même âge et sont cogénétiques (c'est-à-dire de rapport isotopiques initiaux  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}_0$  et  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}_0$  identiques pour chaque échantillon) alors ces points seront alignés sur une droite. Sa pente permet de déterminer le temps écoulé depuis que le système est clos : l'âge du système. Dans un tel diagramme  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  vs.  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , la pente  $m$  permettant de définir l'âge  $t$  est de :

$$m = 1/137.88 \times [e^{(\lambda_{235}t)} - 1] / [e^{(\lambda_{238}t)} - 1]$$

La demi-vie de  $^{235}\text{U}$  est plus courte que celle de  $^{238}\text{U}$ , donc  $^{235}\text{U}$  décroît plus vite (différent d'un facteur 6). De par la vitesse d'accumulation faible du  $^{207}\text{Pb}$  (car son isotope père le  $^{235}\text{U}$  a quasiment disparu), les concentrations en  $^{206}\text{Pb}$  croissent plus vite. Donc toute variation importante de  $^{207}\text{Pb}$ , non accompagnée d'une identique en  $^{206}\text{Pb}$  reflète obligatoirement des processus anciens (Albarède *et al.*, 1985). Comme résultat sur un diagramme  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  vs.  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , l'évolution isotopique du plomb suite des courbes qui sont dépendantes du  $\mu$ . Ceci est illustré sur la Figure 32 avec 3 évolutions à 3  $\mu$  différents

C'est la méthode communément appelée « plomb-plomb » pour laquelle les teneurs en uranium et en plomb n'interviennent plus, l'âge peut être déterminé uniquement à partir des rapports isotopiques du plomb. C'est par cette méthode Pb - Pb que fut déterminé la première fois l'âge de la Terre par Patterson en 1956 avec l'utilisation de la courbe dite « géochrone » dans le diagramme  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  vs.  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ . Sur une telle courbe, tous les systèmes planétaires et météoritiques formés il y a 4,55 Ga vont évoluer le long de la droite « géochrone »

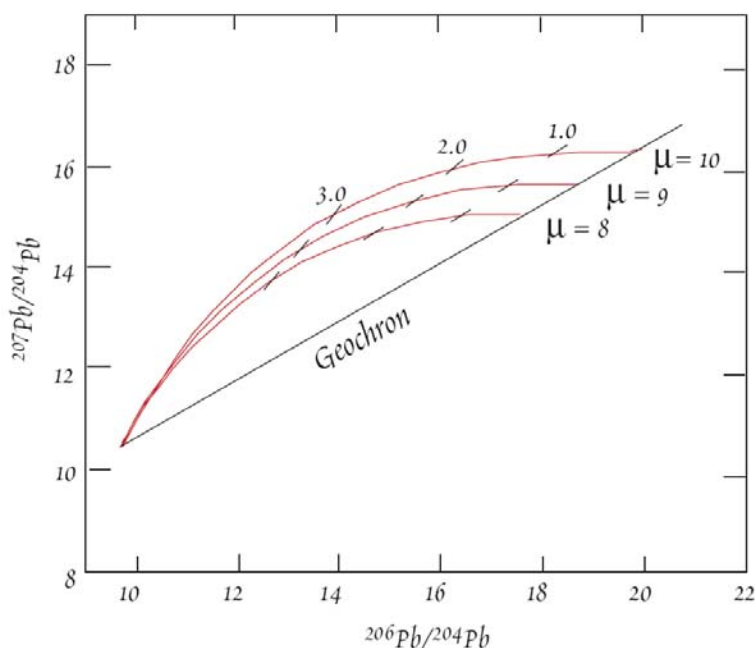


Figure 32 : Évolution des isotopes du plomb (d'après White, 2003).  
Les courbes représentent les évolutions isotopiques pour des systèmes avec des  $\mu$  de 8, 9, et 10.  
Les hachures sur les courbes donnent les compositions isotopiques à 1.0, 2.0, et 3.0 Ga.

De même, des systèmes pour lesquels le rapport U/Pb aura varié dans le passé (en diminuant, la composition isotopique en plomb se situera sur la gauche de la géochrone (xénolites croûte inférieure...), si le rapport U/Pb augmenta, la composition isotopique en plomb se situera sur la droite de la géochrone (MORB manteau >, OIB manteau <, croûte continentale supérieure...).

Similairement, les courbes d'évolutions peuvent être calculées pour  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  en fonction de  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  avec une dépendance au rapport  $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ .



Cette méthode U-Th-Pb peut être appliquée aux systèmes dits riches, c'est-à-dire ceux pour lesquels les concentrations en U et Th (éléments radioactifs pères) sont très différentes de celles des éléments fils initiaux. À ce titre, la concentration des éléments fils produite à l'intérieur du système sera très supérieure à celle initiale qui pourra être négligée. Les équations chronométriques deviennent alors de la forme suivante, illustré pour le  $^{206}\text{Pb}$  :

$$^{206}\text{Pb} = (^{238}\text{U}) \times [e^{(\lambda_{238}t)} - 1]$$

Les données sont interprétées dans un diagramme  $x$  ( $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ) en fonction de  $y$  ( $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ ) appelé diagramme concordia ou modèle de Wetherill, du nom de son concepteur (Wetherill, 1956). La courbe concordia est paramétrée par  $[e^{(\lambda_{238}t)} - 1]$  et  $[e^{(\lambda_{235}t)} - 1]$  et est le lieu de tous les points pour lesquels un temps  $t$  est solution des deux systèmes isotopiques (lieu des points dont les âges indiqués par les deux méthodes sont concordants). L'équation de la courbe concordia est donc :

$$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U} = e^{(\lambda_{238}/\lambda_{235} \times \ln[(^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U} + 1)])} - 1$$

Si l'intersection supérieure est toujours bien définie, l'inférieure peut ne pas être expliquée géologiquement. La perte continue de plomb tout au long de l'histoire de la roche peut générer un intercept inférieur uniquement fonction de l'âge initial, c'est le cas dans les roches métamorphiques avec un système non clos au cours des temps. Dans ce cas, c'est une droite en partant de l'intercept supérieur et pouvant être une courbe ensuite. Démontrée mathématiquement (voir Allègre, 2005), ce sont les courbes discordia (corde dans l'exemple de la Figure 33 ci-dessous ou se positionnent les points expérimentaux).

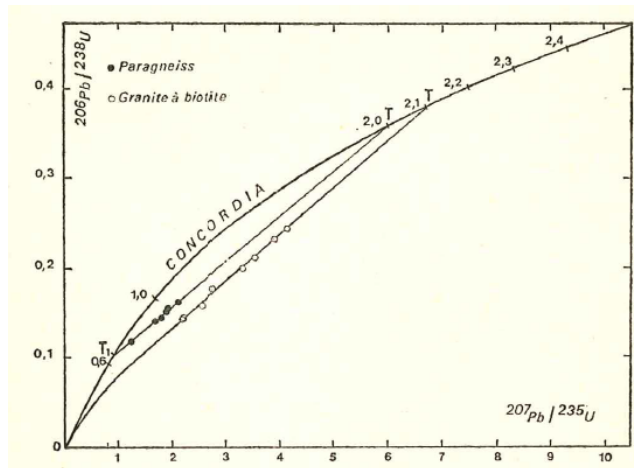
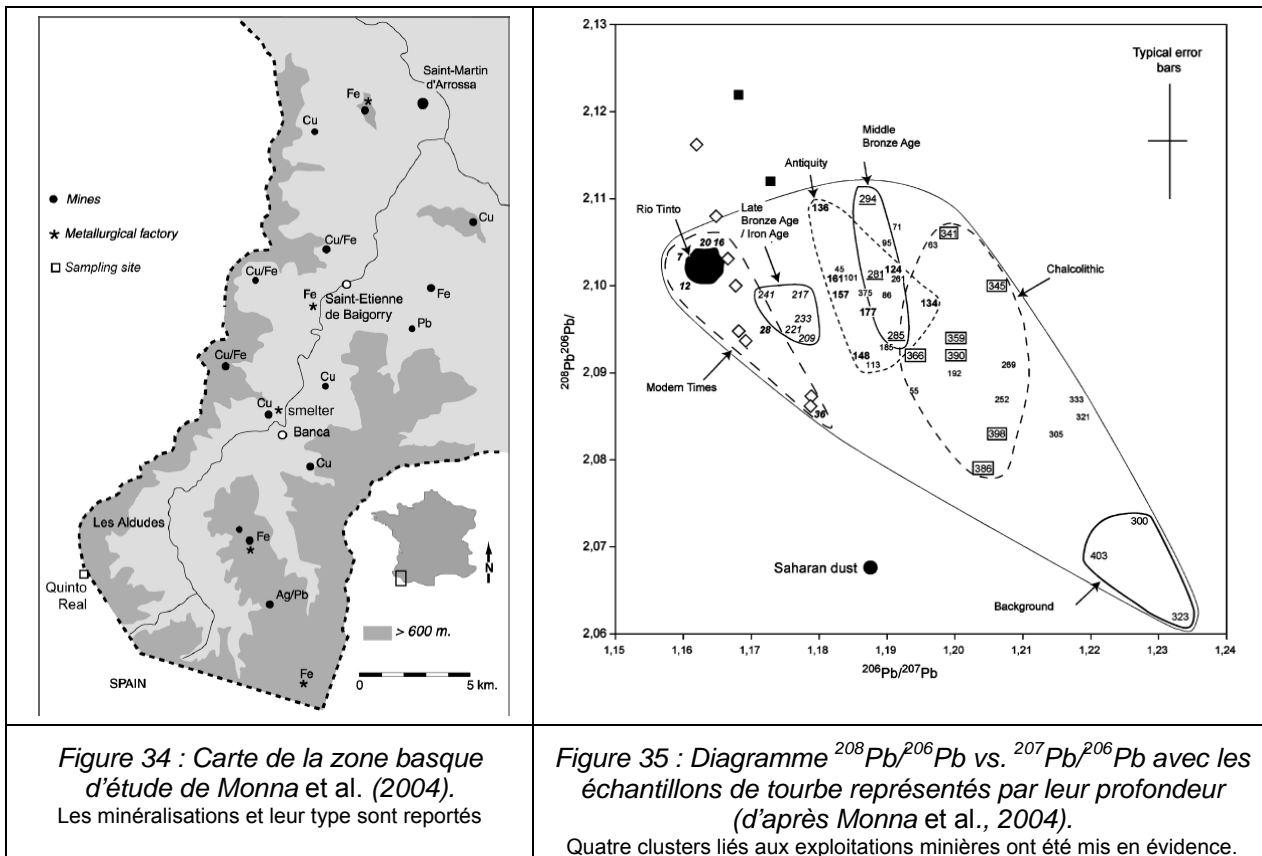


Figure 33 : Diagramme concordia pour deux populations de zircons formés en T vers 2 milliards d'années et ayant perdu du plomb en T1. (In Albarède et Condomines, 1976 - voir également Allègre, 2005).

### 3. QUELQUES APPLICATIONS DANS LE DOMAINE MINIER

Une approche d'utilisation des isotopes du plomb dans la reconstruction des impacts minier a été menée par Monna *et al.* (2004) dans le Paléozoïque basque (cf. Figure

34). Sur un enregistrement dans une tourbière (*Quinto Real peat deposit*) sur plus de 3000 ans BC. Cinq anomalies sont identifiables sur l'enregistrement, deux concernent le fond géochimique (cf. Figure 35) et les apports via les minéralisations du sud de l'Espagne (type Rio Tinto). Une anomalie (dite « Chalcolithique » n'est pas identifiable en termes de sources et d'exploitation minière. Deux autres anomalies sont identifiables durant l'âge du Bronze (dans les intervalles 1500 – 1300 BC et 1000 – 600 BC) et sont reliées à des activités d'extraction et de traitement de minerais. Le premier épisode, daté de l'âge du bronze moyen, n'aurait pas pu être identifié sans l'aide des isotopes du plomb (Figure 35). Le second épisode est daté du Bronze terminal à une époque où le travail des métaux augmentait dans toute l'Europe de l'ouest. Le plomb émis localement est marqué dans l'enregistrement tout comme celui émis sur de plus longue distances (influence des minéralisations de type Rio Tinto exploité dans l'époque gallo-romaine dans la Figure 35).



Etudiant trois agglomérations en Australie sous influence directe de traitement de minerais, des fonderies, pour deux d'entre elles (Port Pirie et Hobart) et uniquement en milieu urbain pour la troisième (Adelaide) avec les isotopes du plomb, Gulson *et al.* (1996) ont montré l'absence de relation entre les signatures en plomb entre le sang des populations et celui des sols, poussières des habitations, air, eau... Cette absence de relation entre le plomb contenu dans le sang et le plomb des sols, dans des zones sous influence de fonderies contraste avec les autres études menées sur ces types d'environnement (Rabinowitz and Bellinger, 1988 ; Bornschein *et al.*, 1989 ; Clark *et*

al., 1989). Ces dernières, généralement basées sur les concentrations en plomb dans des zones urbaines sous influence ou dans les zones minières, montrent sans contestation le rôle des traitements de minerais sur les quantités de poussières ainsi que sur les teneurs en plomb. Toutefois en considérant les investigations faites sur les habitants des maisons, les profils obtenus sur le sang sont le résultat de mélanges de plomb provenant des sols, des poussières intérieures aux habitations, ainsi que de la nourriture.

Une étude de la contamination des sols directement sous l'influence de traitement de minerais a été menée par Bacon et Dinev (2005), tout particulièrement pour Cd, Pb et Zn en Bulgarie. Ces éléments chimiques, considérés en termes de concentrations, montrent une source commune de la contamination et des concentrations fortes en profondeur. La précision des mesures isotopiques en plomb rend possible la distinction entre plusieurs groupes de points. Les minerais et le fond géochimique sont différenciés sur la base du rapport  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  (cf. Figure 36) tandis que les minerais et les dépôts sur les sols sont différenciés sur la base du rapport  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ . Les données montrent que l'enrichissement en métaux avec la profondeur se fait avec un rapport isotopique identique aux zones non contaminées, suggérant un enrichissement naturel en métaux.

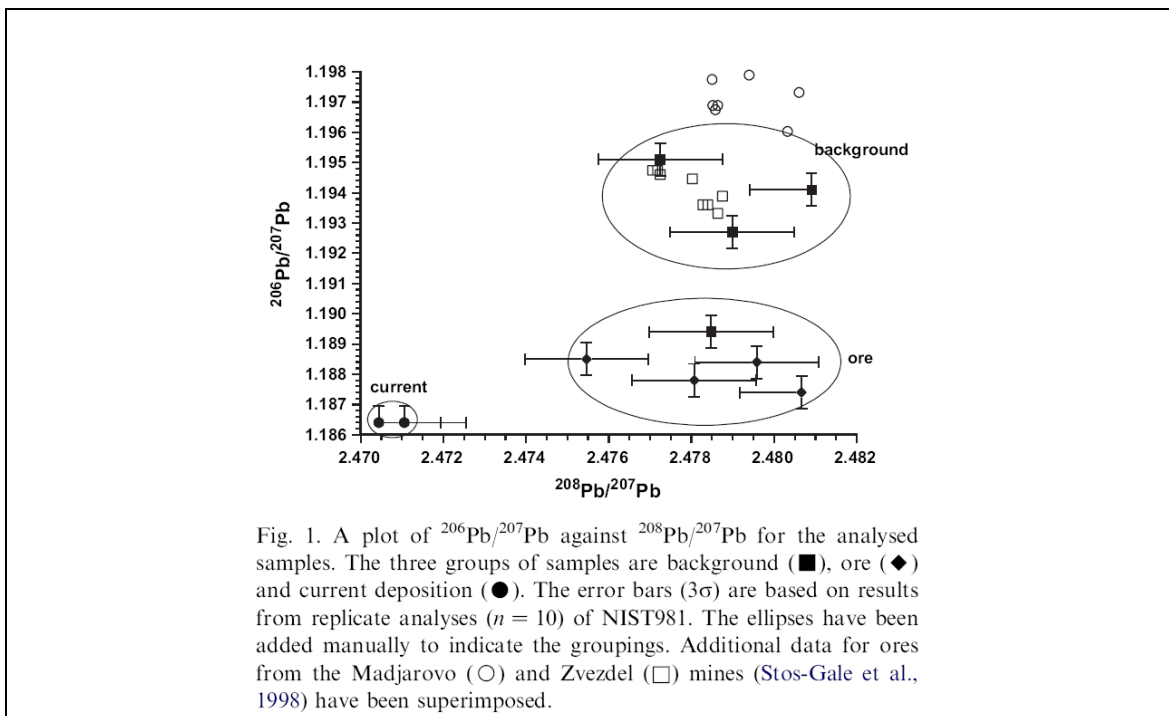


Figure 36 : Diagramme  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  vs.  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  des échantillons de sols et de minerais étudiés par Bacon et Dinev (2004) en Bulgarie.

L'identification d'un troisième groupe de plomb lié aux plantes et fumiers montre un apport de plomb autre que les zones minéralisées et provenant des apports atmosphériques de type essence. Ces auteurs montrent que 88 % du plomb dans les plantes et fumiers a pour origine les minéralisations et résidus de traitement liés aux

activités de fonderie, à la fois pour des apports actuels et par le passé. Ces apports liés aux minéralisations se retrouvent à des distances importantes de la fonderie. Considérant le climat sec et poussiéreux de cette partie de la Bulgarie, il est montré que les minerais utilisés par le passé et encore actuellement continuent à avoir une influence forte sur les poussières atmosphériques dans cette zone, en dépit des réductions des apports par la fonderie.

Une autre approche a été menée par Haack *et al.* (2004) sur 70 échantillons de 6 profils de sols dans le nord de l'Allemagne. Une partie importante du plomb est stocké dans la zone organique de l'horizon supérieur des sols. Les isotopes du plomb ( $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) vs. ( $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) montrent des relations linéaires indice de mélange à 2 composants. Les valeurs des poussières sur des plantes en Écosse, Norvège et Suisse ainsi que pour les aérosols collectés dans l'Atlantique nord se situent sur les mêmes corrélations. Ces données sont interprétées par les auteurs comme représentant un système de mélange du plomb à l'échelle continentale avec 2 composants majeurs. Le plomb avec des rapports isotopiques élevés peut correspondre à des minéralisations européennes, à des constituants des sols (e.g. silicates et oxydes-Fe) et aux rejets des cimenteries et chauffages. Le plomb avec des rapports isotopiques bas doit représenter des minéralisations Protérozoïques ou Archéennes. Cependant les sources de plomb ne sont pas complètement identifiables mais la corrélation peut servir de ligne de référence pour, selon la dénomination des auteurs « European Standard Lead Pollution (ESLP) ». Le plomb provenant des essences est différent et se marque dans les diagrammes par une position décalée.

## **Annexe 3**

### **Présentation de quelques études isotopiques du plomb sur les minéralisations de la bordure cévenole**



## 1. TRAVAUX DE LANCELOT *ET AL.* (1971) ET BRÉVAL *ET AL.* (1982)

Les premières études isotopiques mettant en œuvre les isotopes du plomb sur les minéralisations des Cévennes sont celles de Lancelot *et al.* (1971) et Brévart *et al.* (1982). Reporté à l'époque, le travail de Lancelot *et al.* (1971) a mis en évidence la relation existante entre les gisements stratiformes et l'histoire crustale de la région qui les porte (cf. Figure 37). Il rejette l'hypothèse volcano-sédimentaire pour les gisements et relie leur mode de formation à la collection par circulation aqueuse des plombs contenus en trace dans la croûte. Bien que n'étant pas situé dans la région sous cévenole, le gisement de Figeac a été étudié, car il présente des caractères typiques de minéralisation stratiforme. L'aire alimentatrice diffère géographiquement de celle des gites sous-cévenols, cependant les compositions isotopiques très voisines et de toutes ces minéralisations indiquent qu'il n'y a plus de grande différence entre les âges et les valeurs de  $\mu$  de ces deux aires.

Au niveau de la bordure cévenole, les rapports des isotopes du plomb sur les minéraux Pb-Zn (galène...), exprimés en  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  sont de 18,30 pour les Malines, de 18,38 à Bez-et-Esparon et de 18,57 à Saint-Sébastien-d'Aigrefeuille (cf. Figure 38).

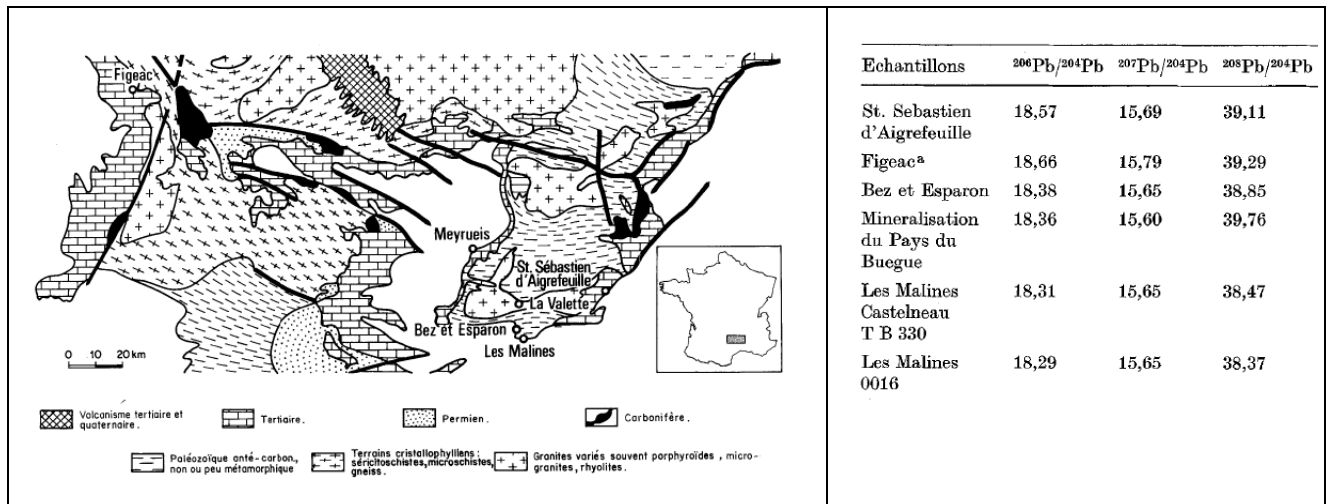


Figure 37 : Carte schématique du sud du Massif Central et de sa couverture mésozoïque, localisation des prélèvements. Composition isotopique en plomb des galènes liées aux formations sédimentaires du sud du Massif central (d'après Lancelot et al., 1971)

Par la suite, Brévart *et al.* (1982) ont étudié des minéralisations Pb-Zn de la Montagne Noire et des Cévennes (Sud Massif central, France) par les isotopes du plomb. Cette étude a montré l'existence de deux types de minéralisations définies par des rapports  $17,76 < ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} < 17,94$  et  $18,25 < ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} < 18,63$  et un modèle général d'évolution du plomb est proposé. Dans leur étude, Brévart *et al.* (1982) ont proposé qu'après une évolution dans le manteau jusqu'à peu près 3 Ga, le plomb a été incorporé dans un segment crustal. Ensuite, les minéralisations les moins radiogéniques (*i.e.* avec les rapports les plus bas) ont été mises en place simultanément avec les carbonates Cambrien. La seconde population est liée avec la

mise en place des granites hercyniens, ou d'une manière plus générale, en relation avec les circulations de fluides lors de l'orogénèse Hercynienne. Certaines des minéralisations semblent être de la remobilisation d'anciennes préexistantes.

Cependant, les deux études les plus importantes sont celles de Marcoux (1986) et Le Guen (1989) avec les articles dérivés (Le Guen et Lancelot, 1989 ; Le Guen *et al.*, 1991).

## 2. TRAVAUX DE MARCOUX (1986)

L'étude de Marcoux publiée en 1986 englobe tout le Massif central (cf. Figure 38), la vue élargie concerne uniquement le secteur des Malines (cf. Figure 39).

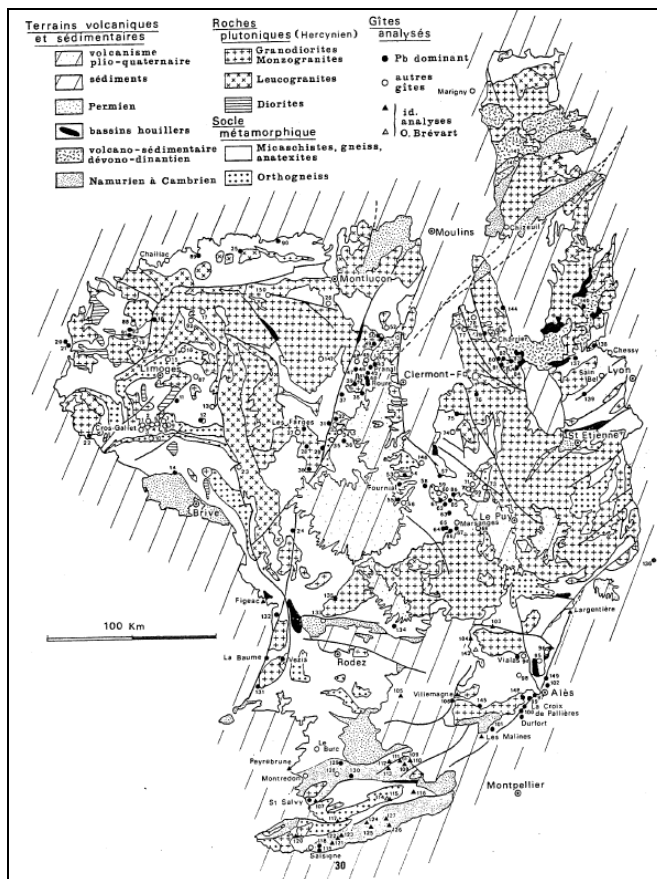


Figure 38 : Carte de localisation des gîtes étudiés dans le Massif central (d'après Marcoux, 1986).



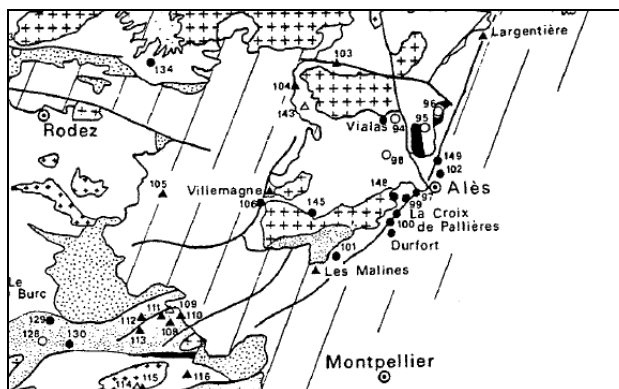


Figure 39 : Carte des gîtes étudiés dans la zone des Malines, d'après Marcoux (1986).

Le Tableau 4 résume les données de Marcoux (1986) pour les isotopes du plomb à la zone restreinte des Malines.

Lieu	N° ref	Minéraux	Gîtologie	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
Alteyrac	94	jamésinite, boulangérite, stibine	Paragénèse précoce	18,108	15,640	38,300
				18,096	15,644	38,320
				18,095	15,638	38,281
				18,269	15,663	38,494
Bulidou	96	jamésinite, bournonite	Conglomérat houiller	18,232	15,697	38,568
				18,323	15,649	38,574
Peyremale	95	semseyite, stibine	Montardier (Sanguinette)	18,335	15,669	38,532
Malines	-	-	Montdardier (Trias)	18,40	15,70	38,60
			Idem	18,41	15,67	38,48
			Idem	18,45	15,68	38,51
			La Gardie	18,36	15,64	38,40
			Sanguinette	18,37	15,66	38,45
St-Sebastien-d'Aigrefeuille	97	galène	arkoses	18,596	15,706	38,797
La Parade	99	galène	arkoses	18,686	15,698	38,896
Pradinas	99	galène	Trias	18,503	15,675	38,664
Mine Joseph	100	galène	Grès trias	18,548	15,697	38,731
			idem	18,518	15,674	38,660
			id	18,581	15,696	38,762
Cadeyer	100	galène	Hettangien	18,538	15,684	38,695
Bois Madame	101	galène	Dolomie, Kimméridgien	18,408	15,67	38,479
			Idem	18,408	15,668	38,483
Coudoulous	145	galène		18,294	15,675	38,417
La Maline	148	galène	Grès Trias	18,947	15,690	38,897
Redoussas	149		Dolomie Lias	18,350	15,644	38,511

Tableau 4 : Résultats des isotopes du plomb des minéralisations étudiés dans la zone des Malines, d'après Marcoux (1986).

Ces données donnent en moyennes des valeurs (associées à un écart type) de respectivement  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18,409 \pm 0,193$  ;  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15,672 \pm 0,021$  et  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38,562 \pm 0,172$  pour le secteur des Malines (n = 25).

### 3. TRAVAUX DE LE GUERN ET AL. (1989)

L'étude de Le Guen (1989) est illustrée ici par les articles dérivés de Le Guen et Lancelot (1989) et de Le Guen *et al.* (1991). La Figure 40 illustre la zone d'étude, semblable à celle des Figure 37 et Figure 39. Les auteurs ont reportés leurs valeurs pour le rapport  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  avec celles de Marcoux (1986) ce qui confirme les résultats de la Figure 37 et du Tableau 4.

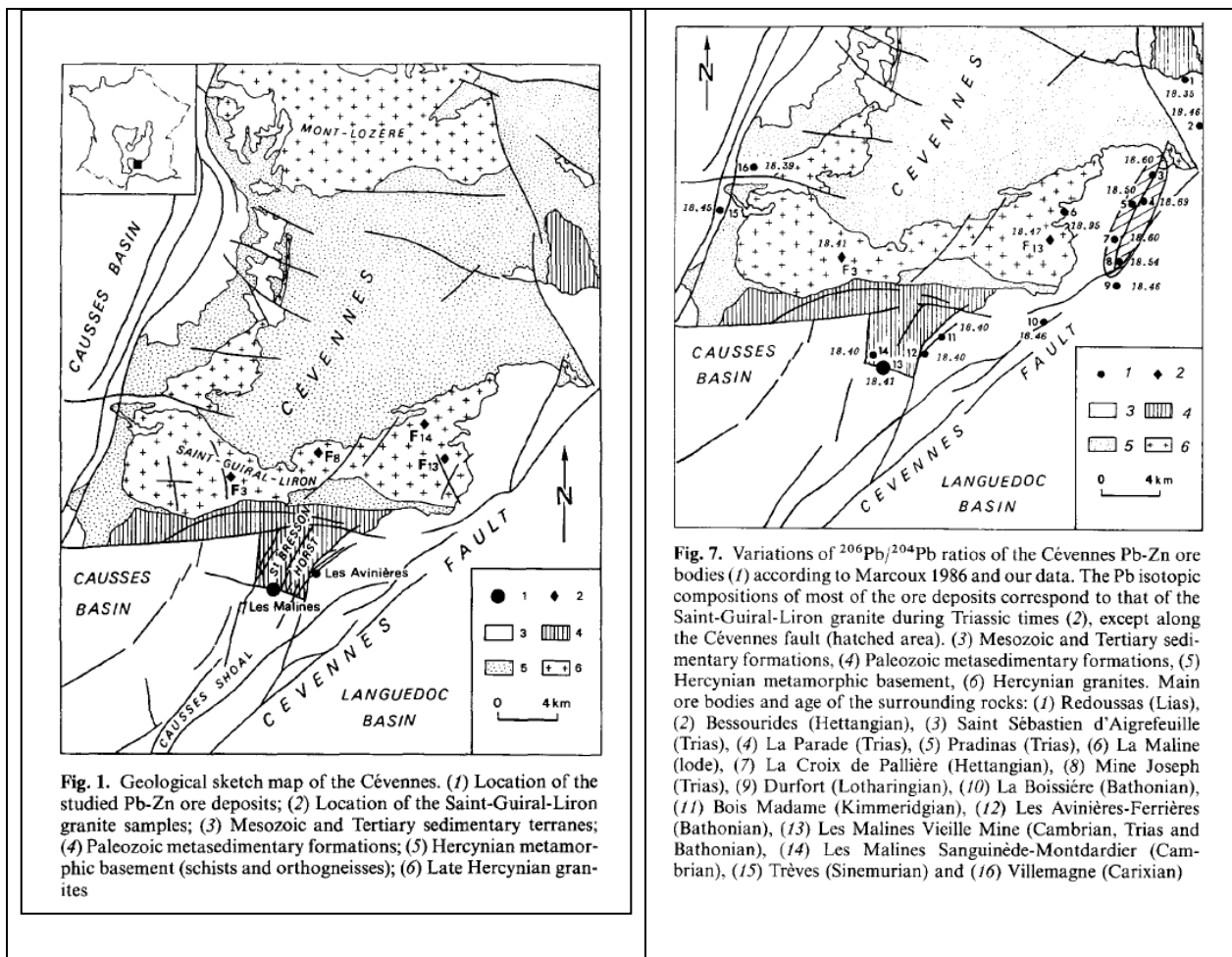


Figure 40 : Carte géologique simplifiée de la zone des Malines et des Avinières dans les Cévennes (à gauche), isotopes du plomb exprimés dans le rapport  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  à droite (Le Guen *et al.*, 1991 + bibliographie).

De même, dans leur article, Le Guen *et al.* (1991) donnent des valeurs supplémentaires issues d'autres études, permettant d'avoir une vue très complète des valeurs isotopiques des minéralisations. L'ensemble de ces données est illustré dans la Figure 41.

Sample	Analyzed mineral	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
<b>Ore bodies within the Cambrian basement</b>				
mo-12	Py.	18.396	15.660	38.276
-	Py. <sup>c</sup>	18.256	15.653	-
mo-13	Py.	18.311	15.685	38.282
-	Py. <sup>c</sup>	18.305	15.685	-
Mars 1	Sp. <sup>b</sup>	18.329	15.674	38.422
m-58b1	Py. <sup>a</sup>	18.40	15.70	38.60
m-58b2	Py. <sup>a</sup>	18.39	15.68	38.54
m-2	Py. <sup>a</sup>	18.39	15.67	38.47
m-73	Py. <sup>a</sup>	18.37	15.66	38.45
s-2Aa	Py. <sup>a</sup>	18.44	15.68	38.55
s-1b	Sp. <sup>a</sup>	18.42	15.68	38.55
mon-1	Py. <sup>b</sup>	18.383	15.660	38.449
mon-2	Py. <sup>b</sup>	18.386	15.660	38.433
mon-3	Sp. <sup>b</sup>	18.380	15.636	38.504
mon-4	Sp. <sup>b</sup>	18.405	15.668	38.473
mon-5	Sp. <sup>b</sup>	18.445	15.682	38.515
<b>Triassic primary and evolved ores</b>				
T-1	Sp. <sup>b</sup>	18.388	15.654	38.436
T-2	Sp. <sup>b</sup>	18.390	15.640	38.461
T-3	Gn.	18.406	15.665	38.450
T-4	Sp. <sup>b</sup>	18.406	15.662	38.477
T-5	Gn.	18.399	15.643	38.429
T-6	Gn.	18.404	15.653	38.450
T-7	Gn.	18.445	15.699	38.576
T-8	Gn.	18.405	15.650	38.426
T-9	Gn.	18.410	15.662	38.488
T-10	Gn.	18.413	15.668	38.473
T-11	Gn.	18.451	15.719	38.636
T-12	Gn.	18.401	15.660	38.421
T-13	Gn.	18.417	15.678	38.502
T-14	Gn.	18.425	15.679	38.505
T-15	Gn.	18.434	15.694	38.571
T-16	Gn.	18.380	15.648	38.381
T-17	Gn.	18.408	15.668	38.470
T-18	Gn.	18.396	15.671	38.494
T-19	Gn.	18.418	15.670	38.455
T-20	Sp. <sup>b</sup>	18.381	15.668	38.459
T-21	Gn.	18.393	15.650	38.414
T-22	Sp. <sup>b</sup>	18.359	15.663	38.442
T-23	Gn.	18.434	15.686	38.586
T-24	Gn.	18.399	15.626	38.382
T-25	Gn.	18.429	15.677	38.494
T-26	Gn.	18.387	15.683	38.535
T-27	Gn.	18.365	15.666	38.503
T-28	Gn.	18.437	15.695	38.542
T-29	Gn.	18.391	15.664	38.429
<b>Mineralization associated with the Liassic tectonic breccias</b>				
L-1	Gn.	18.435	15.683	38.582
L-2	Gn.	18.442	15.690	38.573
s-44Es	Gn. <sup>a</sup>	18.45	15.68	38.51
s-2Ba	Gn. <sup>a</sup>	18.45	15.69	38.52
<b>Ore bodies within the Bathonian formation</b>				
B-1	Gn.	18.386	15.648	38.399
B-2	Gn.	18.399	15.658	38.442
B-3	Gn.	18.392	15.652	38.420
B-4	Gn.	18.417	15.683	38.529
B-5	Gn.	18.420	15.687	38.521

Sample	Analyzed mineral	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
B-6	Gn.	18.412	15.659	38.478
B-7	Gn.	18.408	15.650	38.456
B-8	Gn.	18.424	15.676	38.469
B-9	Gn.	18.423	15.693	38.537
B-10	Gn.	18.408	15.652	38.451
B-11	Gn.	18.404	15.664	38.413
B-12	Gn.	18.426	15.678	38.509
B-13	Gn.	18.434	15.677	38.506
B-14	Gn.	18.417	15.654	38.436
B-15	Gn.	18.414	15.659	38.447
B-19	Gn.	18.424	15.655	38.442
B-20	Gn.	18.392	15.650	38.404
B-21	Gn.	18.435	15.691	38.565
B-22	Gn.	18.446	15.708	38.605
B-23	Gn.	18.414	15.663	38.442
B-24	Gn.	18.403	15.670	38.464
B-25	Gn.	18.424	15.676	38.515
B-26	Gn.	18.482	15.712	38.631
B-27	Gn.	18.456	15.684	38.523
B-28	Gn.	18.477	15.680	38.591
B-29	Gn.	18.467	15.702	38.509
<b>Mineralization within the dolomitic formation over the Bathonian top discontinuity</b>				
B-16	Gn.	18.426	15.661	38.473
B-17	Gn.	18.429	15.682	38.407
B-18	Gn.	18.424	15.664	38.464
<b>Disseminated pyrite in the middle Oxfordian formation</b>				
Oc <sub>p</sub>	Py.	18.595	15.682	38.568
-	Py. <sup>d</sup>	18.594	15.682	-

Gn, galena; Py, pyrite; Sp, spharelite.  
<sup>a</sup> data from Charef (1986)  
<sup>b</sup> unpublished data from Calvez and Orgeval  
<sup>c,d</sup> Pb isotopic data corrected for radiogenic Pb produced by in-situ U decay since 550 Ma (c) or 150 Ma (d)

Figure 41 : Compositions isotopiques en plomb des différents types de minéralisations de la zone des Malines associées avec les formations Cambriennes, Triasiques, Bathoniennes et Oxfordiennes (Données In Le Guen et al. 1991 + bibliographie associée).

Ces données de Le Guen *et al.* (1991) et de la bibliographie associée à la publication donnent en moyenne des valeurs (associées à un écart type) de respectivement

- pour les minéralisations associées au Cambrien (n = 16) :  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18,375 \pm 0,051$  ;  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15,671 \pm 0,016$  et  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38,465 \pm 0,094$ ,
- pour les minéralisations associées avec Trias (n = 28) :  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18,406 \pm 0,022$  ;  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15,668 \pm 0,020$  et  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38,479 \pm 0,061$ ,
- pour les minéralisations associées avec Lias (n = 4) :  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18,444 \pm 0,007$  ;  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15,686 \pm 0,005$  et  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38,546 \pm 0,037$ ,
- enfin, pour le Bathonien (n = 5) :  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18,403 \pm 0,015$  ;  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15,666 \pm 0,018$  et  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38,462 \pm 0,059$ .

#### 4. TRAVAUX DE CARON (1994)

L'étude de Caron (1994) concerne la zone illustrée dans la Figure 42 est dédiée à des galènes et des pyrites disséminées dans les dolomies et schistes cambriens (dit « minerai zéro ») des séries de Montdardier et de la Sanguinède (provenant de la mine des Malines) qui ont fait l'objet d'analyses par la géochimie isotopique du plomb. Quatre galènes sur les cinq analysées proviennent des séries de la Sanguinède et apparaissent fréquemment en inclusions microscopiques disséminées au sein de cristaux de pyrite ou de marcassite.

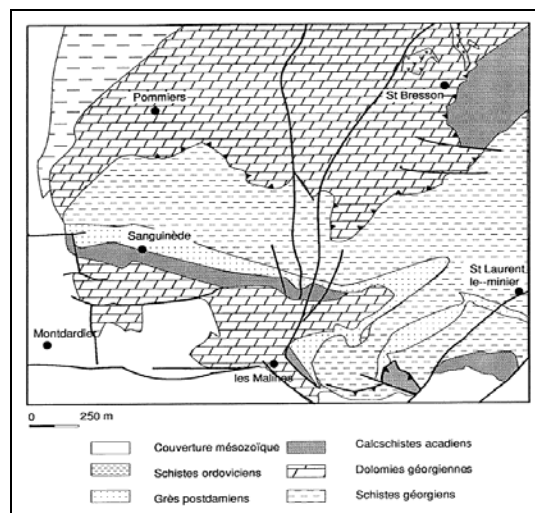


Figure 42 : Carte géologique du horst de Saint-Bresson (In Caron, 1994).

Les résultats sont illustrés dans la Figure 43. Ces données donnent en moyennes des valeurs associées à un écart type de respectivement  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18,492 \pm 0,247$  ;  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15,686 \pm 0,021$  et  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38,578 \pm 0,108$  pour le secteur des Malines.

Echantillon	Sulfures analysés	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
Sang 90-S-68	Pyrite	18,392	15,672	38,494
Sang 90-S-72	Pyrite	18,561	15,703	38,750
Sang 51857(P400)	Py (Argilites noires)	18,469	15,693	38,640
Sang 51851(P100)	Py à inclusions de Gn	18,158	15,660	38,281
Sang 51843(P100)	Pyrite	18,437	15,695	38,603
Sang 51867(P433)	Inclusions Gn dans Py	18,331	15,648	38,463
Sang 51870(P433)	Inclusions Gn dans Py	18,410	15,667	38,478
Sang 51843(P100)	Galène	18,412	15,657	38,480
Sang 51861(P483)	Galène	18,457	15,676	38,533
Esp 52190	Galène	18,411	15,690	38,566
Mont 52200(P41)	Pyrite	18,454	15,695	38,673
Mont 52206(P41)	Pyrite	18,450	15,695	38,659
Mont 52210	Py (dolom bréchiq)	18,425	15,701	38,625
Mont 52193(P41)	Pyrite	18,407	15,691	38,562
Mont 52196(P8)	Pyrite	18,386	15,686	38,603
Mont 52208(P9)	Pyrite	18,394	15,686	38,541
Sond VP1-20	Pyrite	18,477	15,711	38,656
Sond VP1-24	Pyrite	19,088	15,670	38,700
Sond VP1-27	Pyrite	19,257	15,741	38,697
SSL1	Pyrite	18,454	15,677	38,551

Liste des abréviations.: (P 400) : panneau 400; Sang : quartier de la Sanguinède; Mont : quartier de Montdardier; Esp : quartier Espérance de la mine des Malines; Sond VPI : sondage dans les calcschistes noirs de la série de Sanguinède; SSL1 : schistes noirs de St Laurent-le-Minier (hors zone minéralisée); Py : pyrite; Gn : galène; Dolom. : dolomie.

Figure 43 : Compositions isotopiques en plomb des différents types de minéralisations de la zone des Malines (In Caron, 1994).



## **Annexe 4**

### **Détermination des espèces minérales par diffraction des rayons X (XRD) sur six échantillons**





---

### 1. Nature de l'essai :

La fraction cristallisée des échantillons est déterminée par diffractométrie des rayons X à partir de leur diagramme de poudre. Cette technique est surtout qualitative et ne peut donner qu'une indication semi-quantitative. Le seuil de détection est de l'ordre de 5%, mais peut largement varier en fonction de la nature des différentes phases.

Une phase dite « amorphe aux rayons X » peut être : une phase non cristallisée ou une phase cryptocristalline.

---

### 2. Appareillage et conditions expérimentales :

Appareillage : Diffractomètre SIEMENS D5000 automatisé

Conditions expérimentales :

- Balayage de 4 à 84°2 $\theta$  pour les poudres
- Vitesse de balayage de 0,02° 2 $\theta$ /seconde
- Temps de comptage : 1 seconde par pas
- Echantillon tournant pour les poudres
- Tube au Cobalt ( $\lambda$  K $\alpha$ 1  $\approx$  1,789 Å)

Traitement des diagrammes : Logiciel DIFFRAC<sup>plus</sup>

---

### 3. Résultats d'analyse

Echantillon 08AL675

- quartz en traces à faible
- microcline en traces
- plagioclase probable (albite sur le diagramme) en traces
- jarosite possible en traces
- hématite en traces
- kaolinite en traces à faible
- chlorite en traces à faible
- illite et/ou micas faible à présent
- phase amorphe aux rayons X en traces à faible

Echantillon 08AL680

- quartz en traces
- dolomite faible à présente
- calcite en traces
- barytine en traces
- smithsonite probable en traces
- goethite en traces
- kaolinite en traces
- phase amorphe aux rayons X en traces à faible



**RAPPORT D'ESSAIS 09-6-040-D**

Echantillon 08AL695

- quartz en traces
- dolomite faible à présente
- calcite en traces
- goethite en traces
- pyrite possible en traces
- barytine en traces
- smithsonite en traces
- sphalérite en traces
- kaolinite en traces à faible
- illite et/ou micas en traces
- phase amorphe aux rayons X en traces à faible

Echantillon 08AL701

- quartz en traces à faible
- dolomite faible à présente
- calcite en traces
- pyrite possible en traces
- barytine en traces à faible
- smithsonite en traces
- sphalérite en traces à faible
- kaolinite en traces
- illite et/ou micas en traces
- phase amorphe aux rayons X en traces à faible

Echantillon 08AL713

- quartz en traces à faible
- dolomite en traces
- plagioclase possible (albite sur le diagramme) en traces
- sphalérite en traces à faible
- barytine en traces à faible
- calcite en traces
- smithsonite en traces
- microcline probable en traces
- kaolinite en traces à faible
- illite et/ou micas faible à présent
- phase amorphe aux rayons X en traces à faible



**RAPPORT D'ESSAIS 09-6-040-D**

Echantillon 08AJ627

- quartz en traces à faible
- calcite en traces
- dolomite en traces à faible
- barytine en traces à faible
- goethite en traces à faible
- microcline en traces
- smithsonite faible à présente
- cérussite probable faible à présente
- illite et/ou micas en traces à faible
- kaolinite en traces à faible
- chlorite en traces
- phase amorphe aux rayons X en traces à faible

---

**4. Observations**

Les phases phylliteuses (kaolinite, illite et/ou micas, chlorite) devront être infirmées ou confirmées par DRX sur lames orientées.

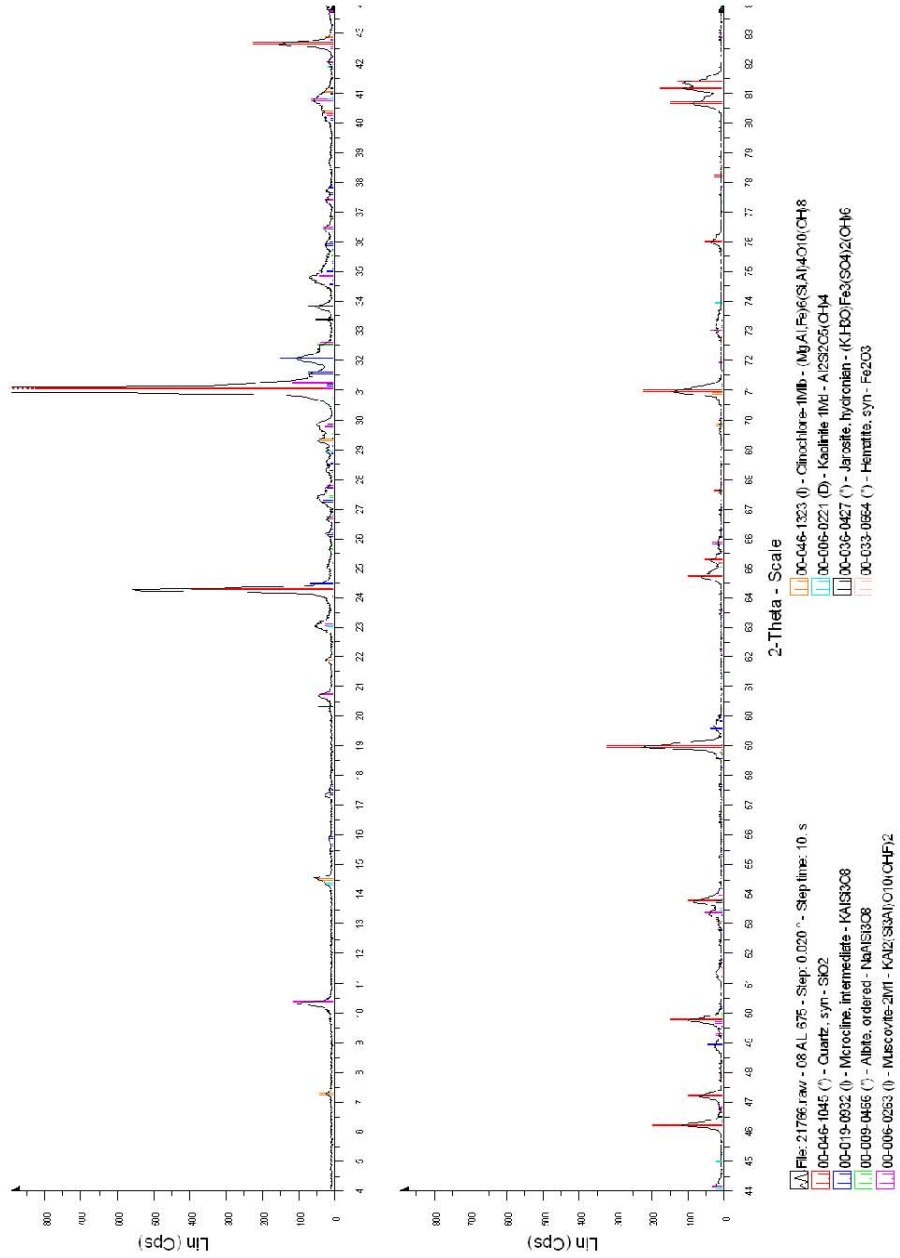
## **ANNEXE**

Pour chaque échantillon :

- Le diffractogramme interprété avec les références internationales J.C.P.D.S.  
(mise à jour de la base 2003)
- Le diagramme brut
- Le diffractogramme avec les valeurs (en Å) attribuées à chaque pic



RAPPORT D'ESSAIS 09-6-040-D

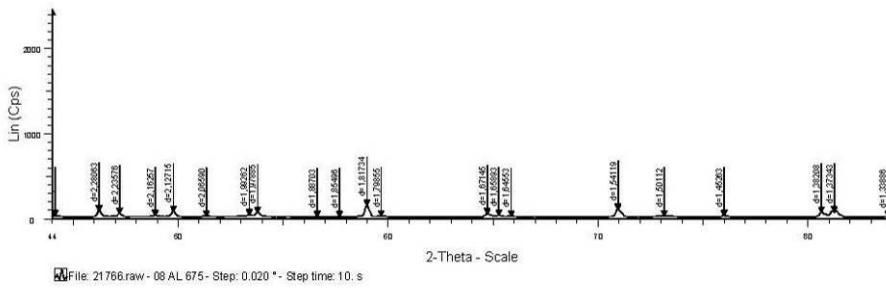
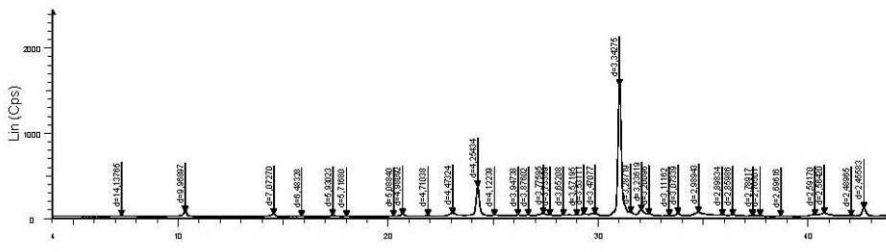
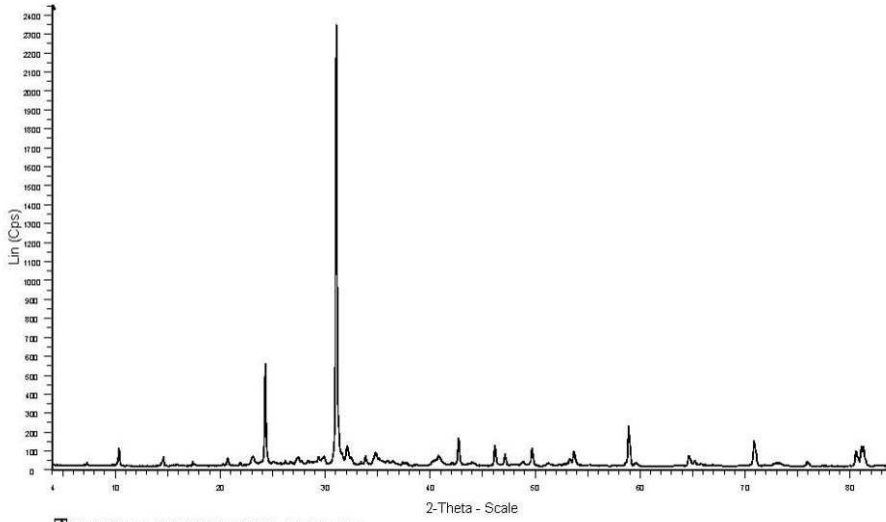


IM 096 (MO101) - 29-01-2007

6

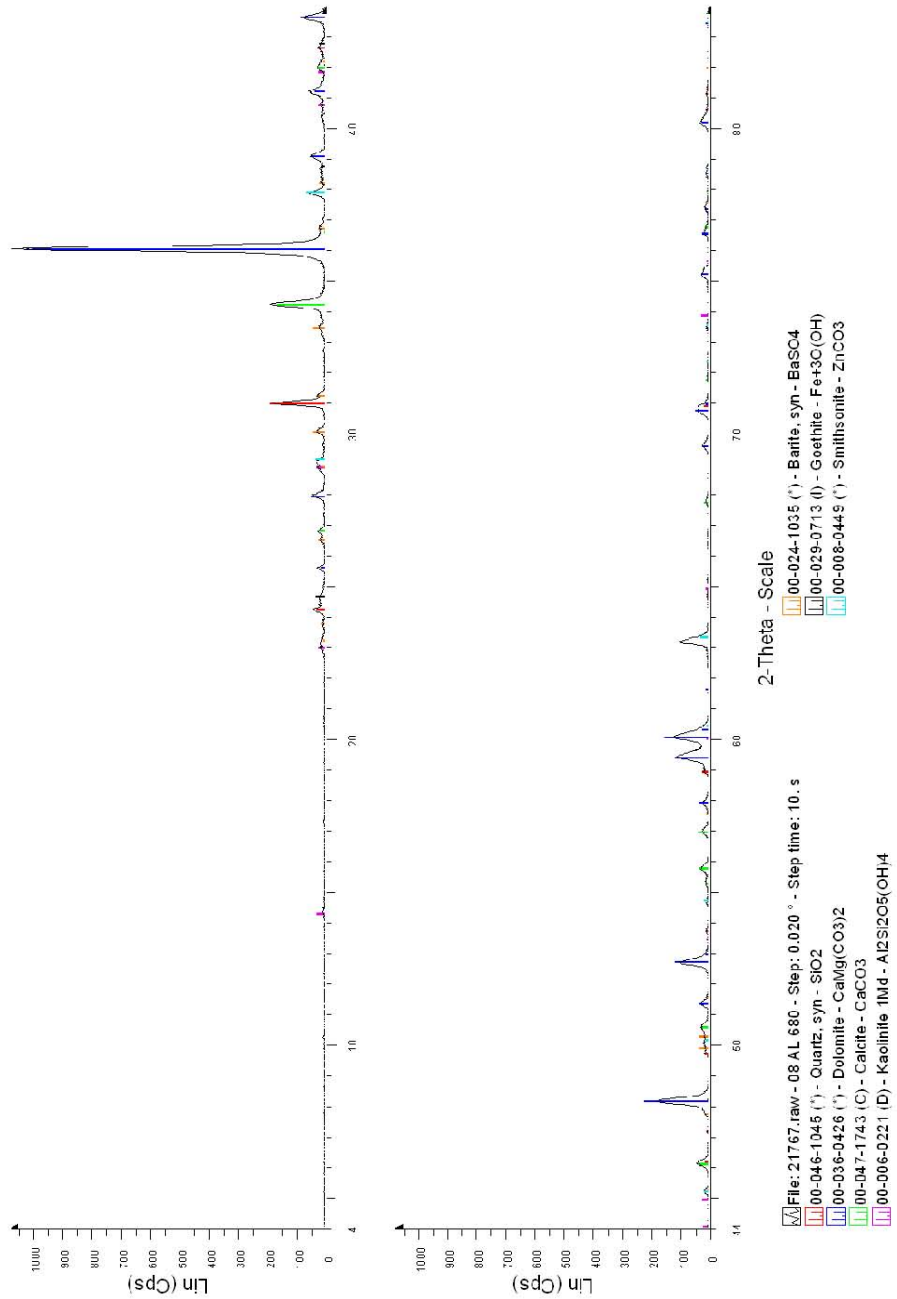


**RAPPORT D'ESSAIS 09-6-040-D**





RAPPORT D'ESSAIS 09-6-040-D

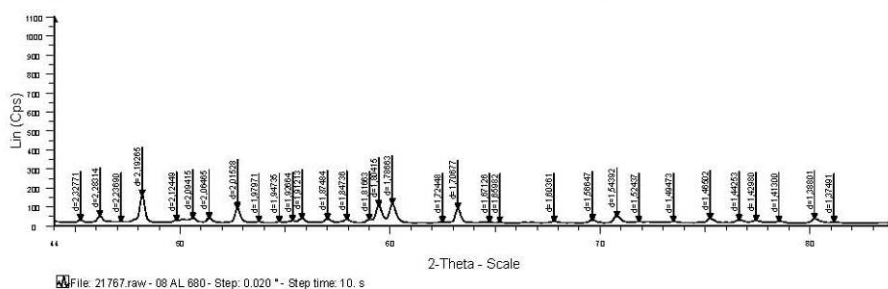
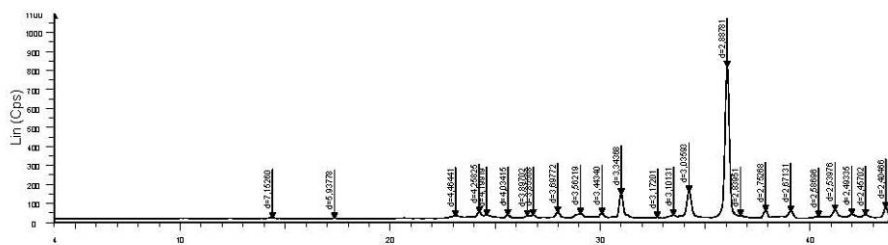
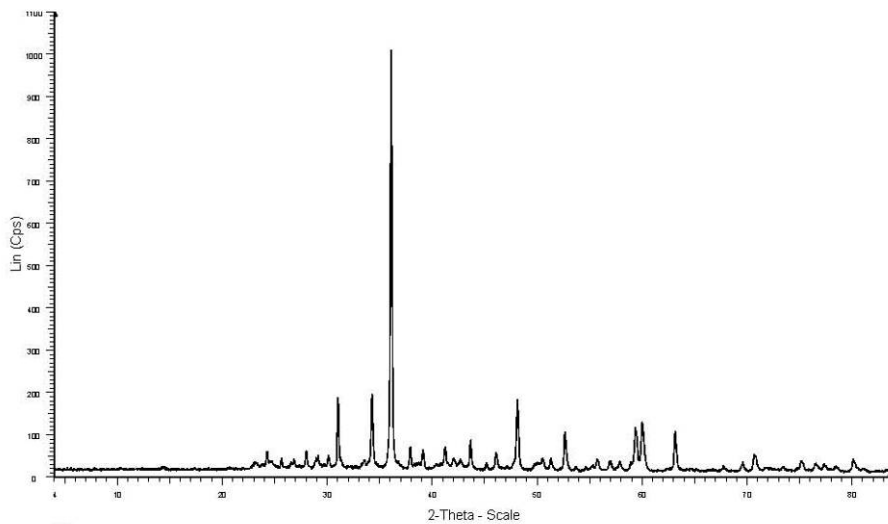


IM 096 (MO101) - 29-01-2007

8



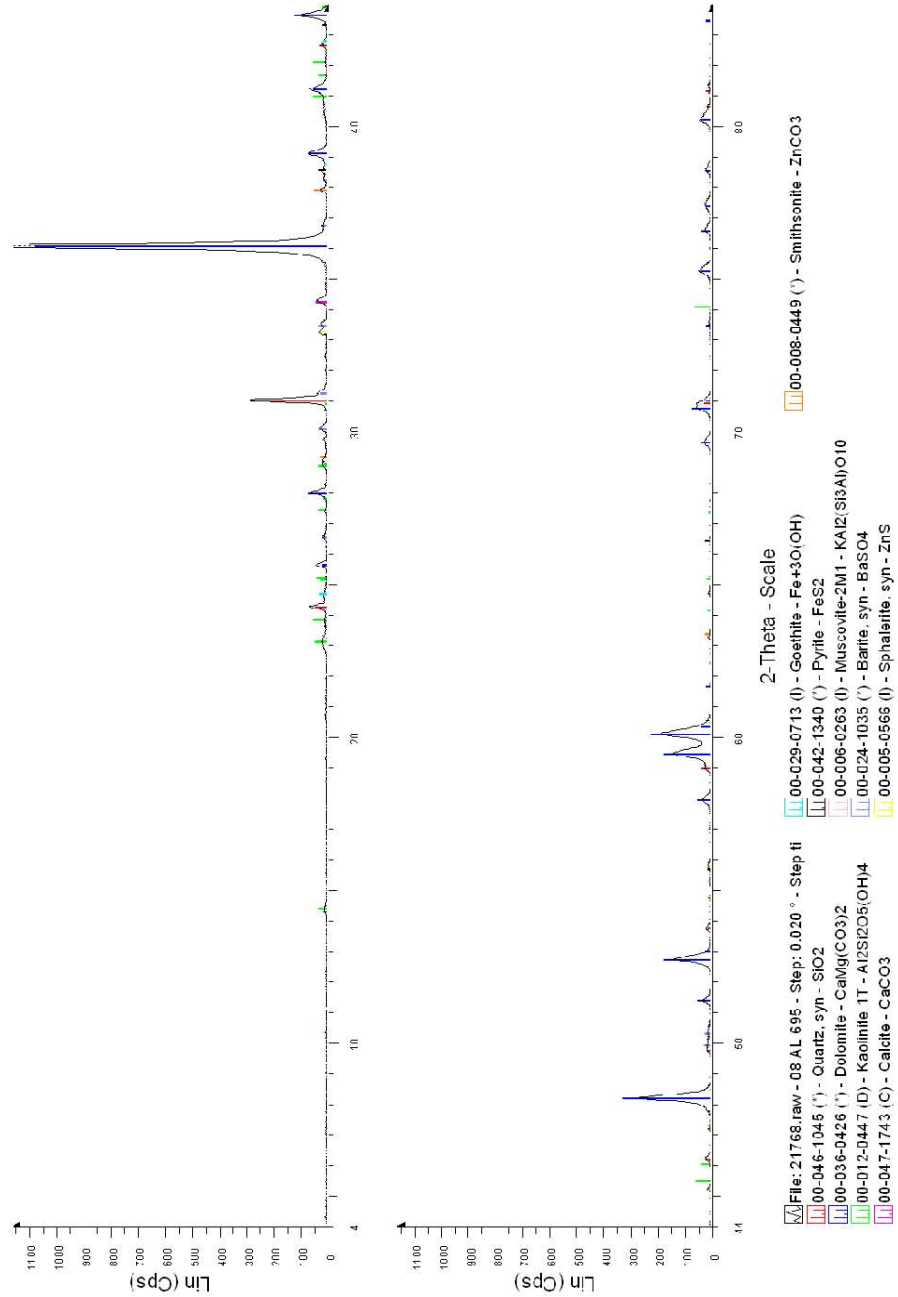
RAPPORT D'ESSAIS 09-6-040-D





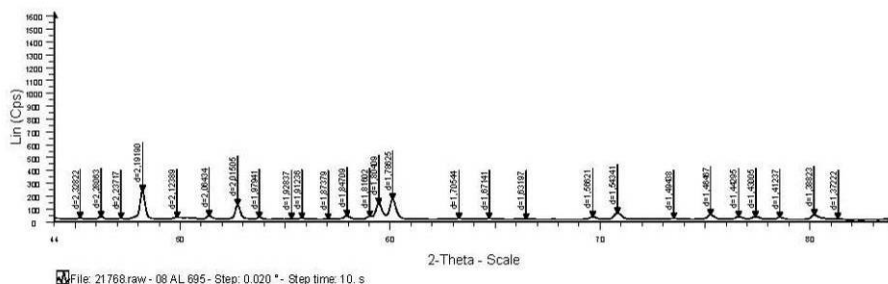
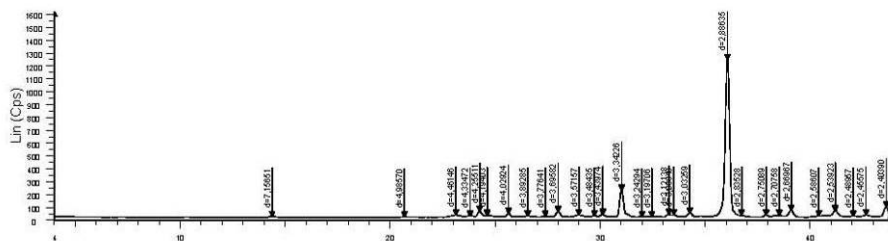
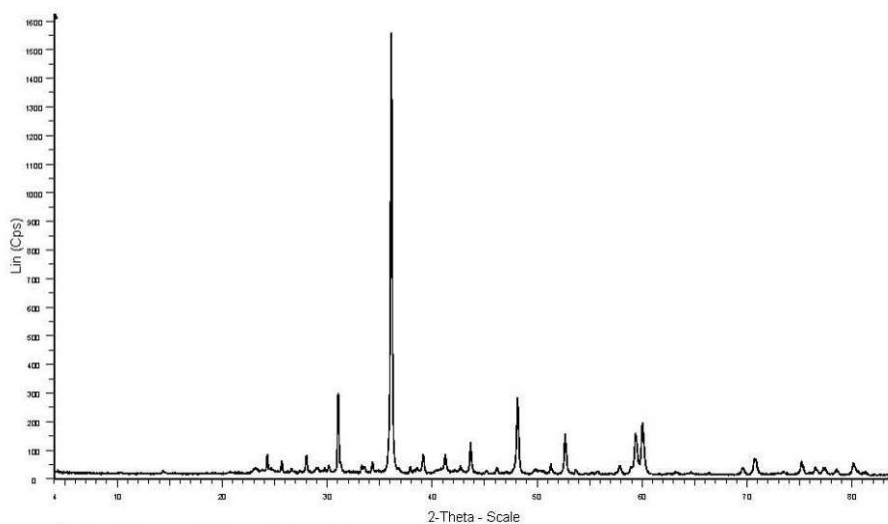


RAPPORT D'ESSAIS 09-6-040-D



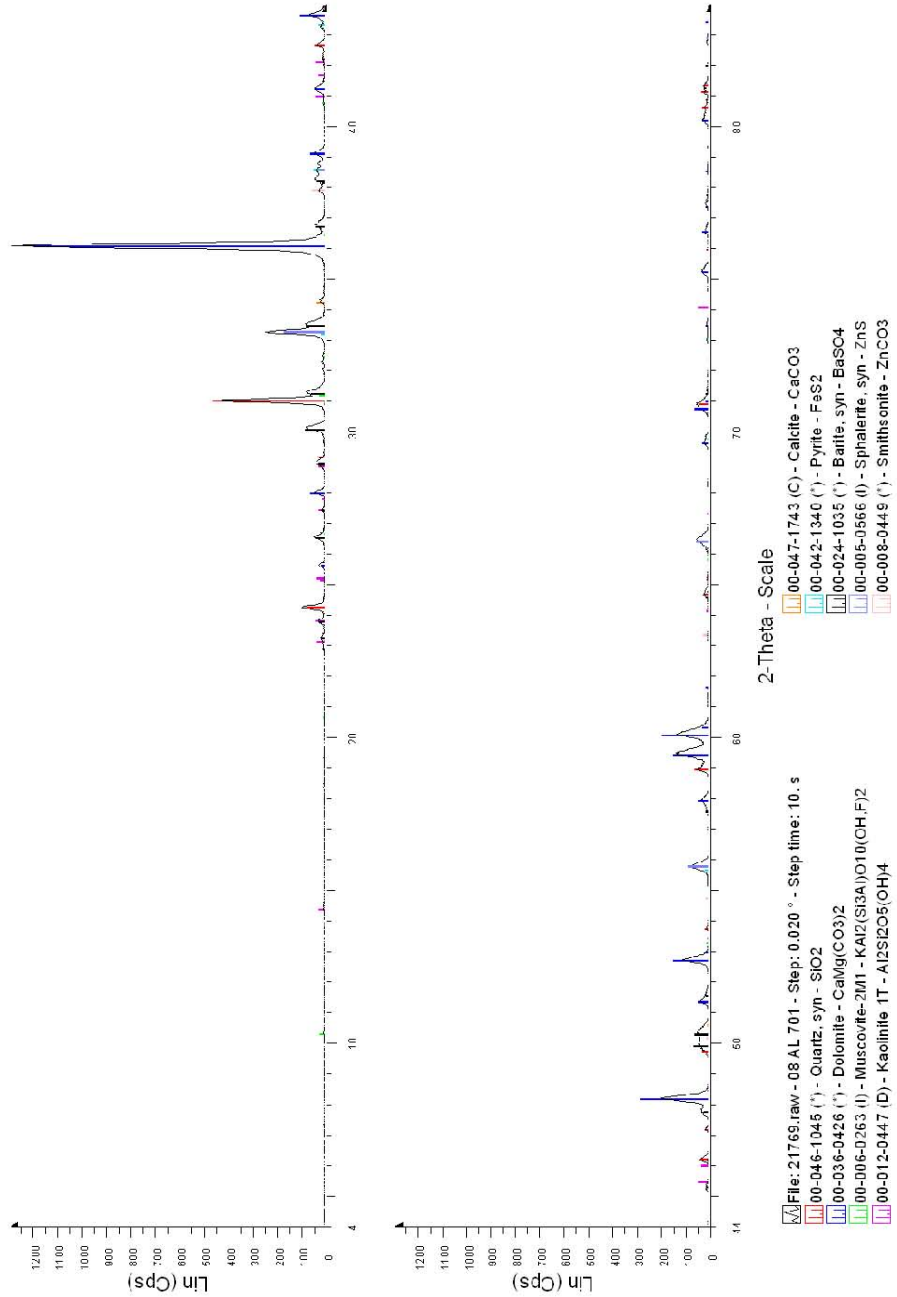
IM 096 (MO101) - 29-01-2007

10





RAPPORT D'ESSAIS 09-6-040-D

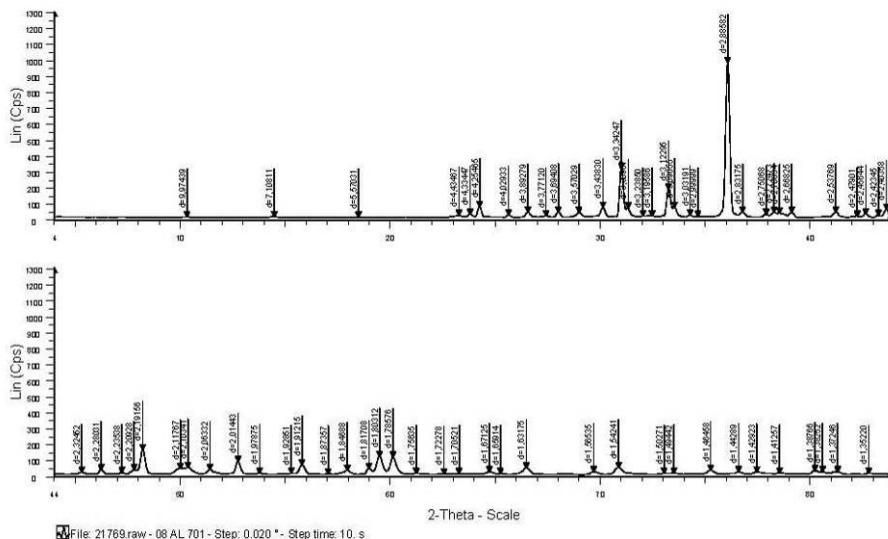
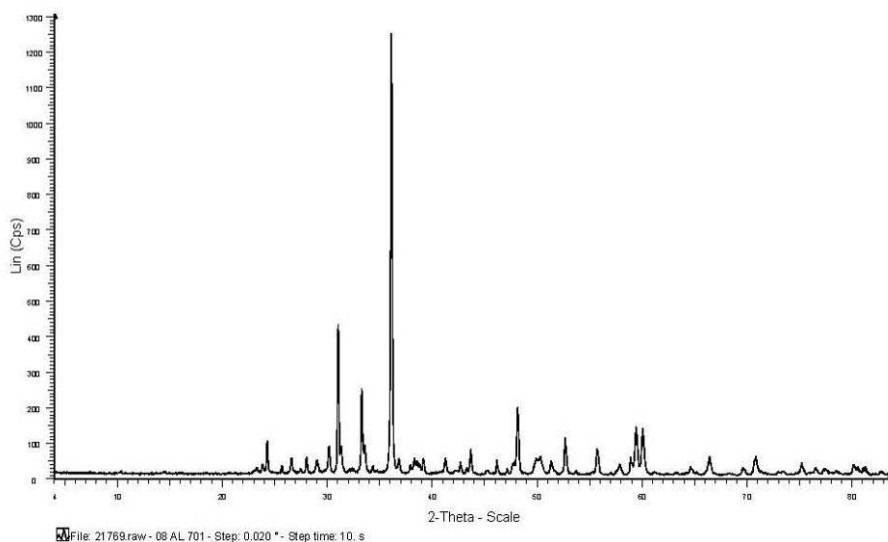


IM 096 (MO101) - 29-01-2007

12

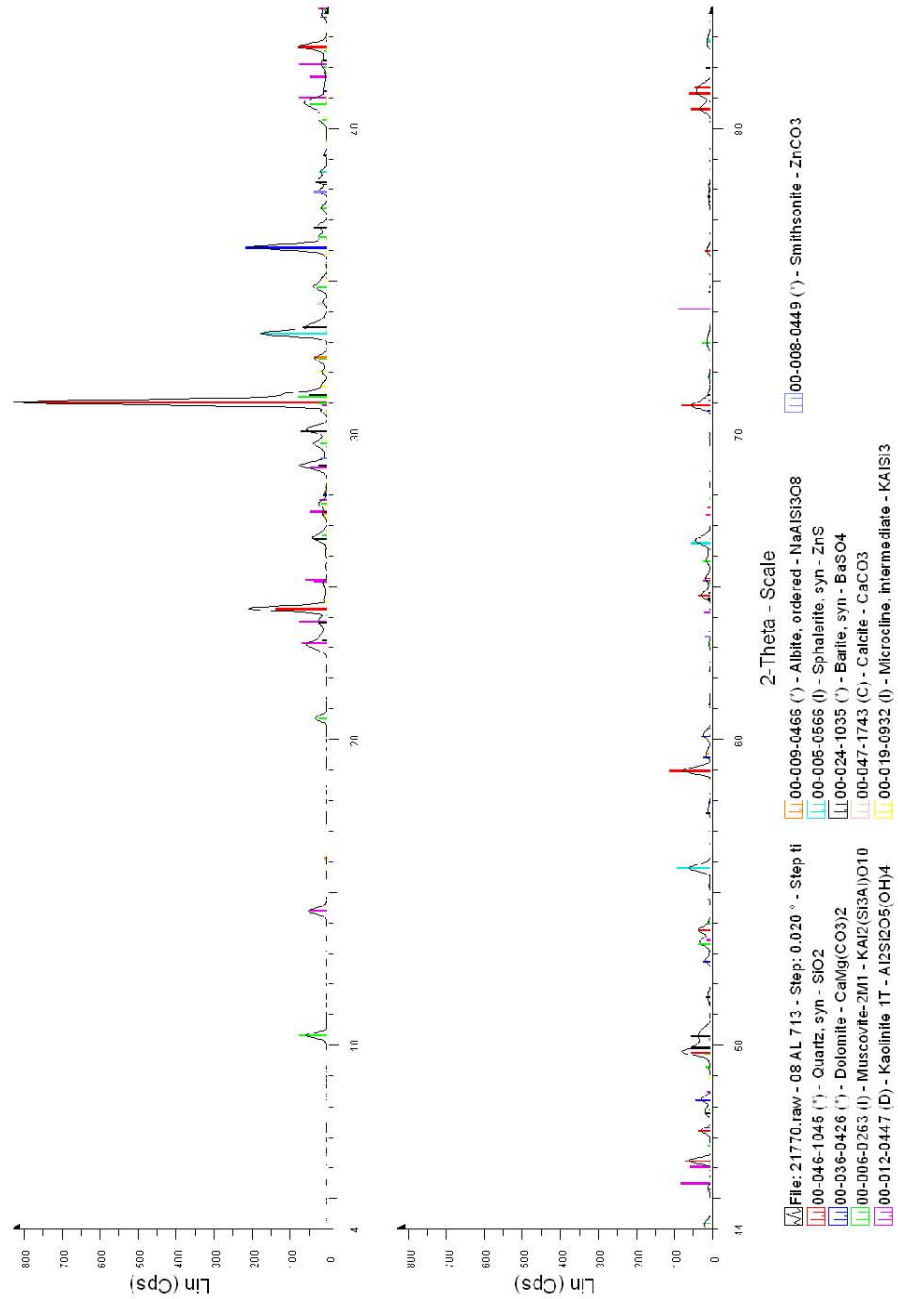


RAPPORT D'ESSAIS 09-6-040-D





RAPPORT D'ESSAIS 09-6-040-D

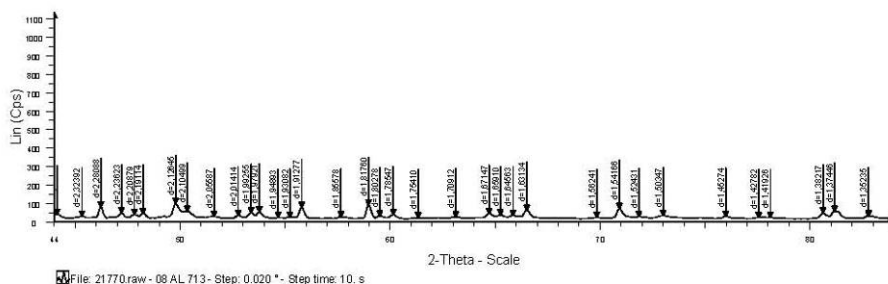
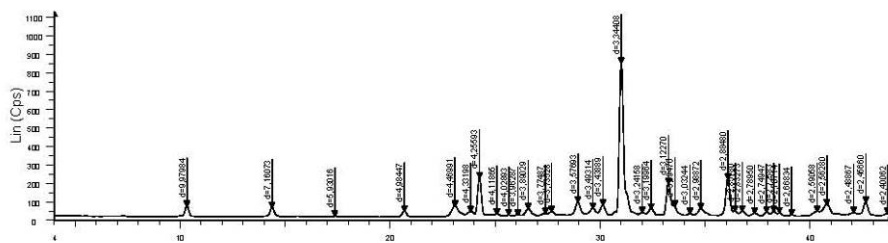
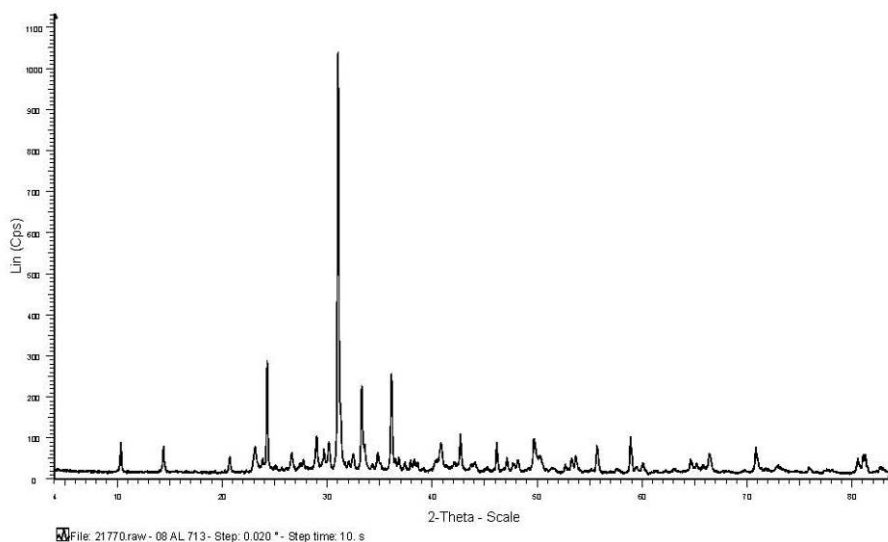


IM 096 (MO101) - 29-01-2007

14



RAPPORT D'ESSAIS 09-6-040-D

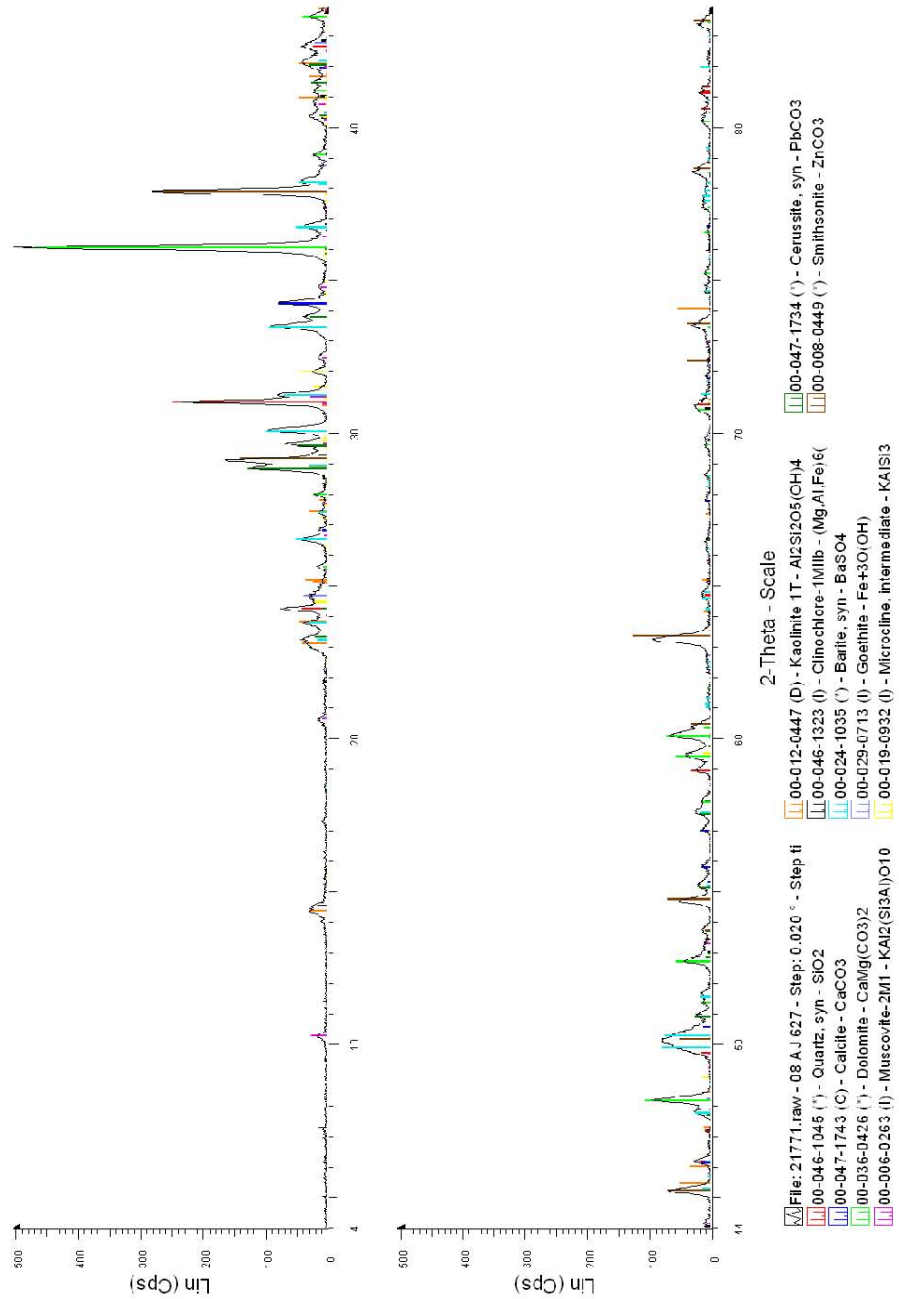


IM 096 (MO101) - 29-01-2007

15



RAPPORT D'ESSAIS 09-6-040-D



IM 096 (MO101) - 29-01-2007

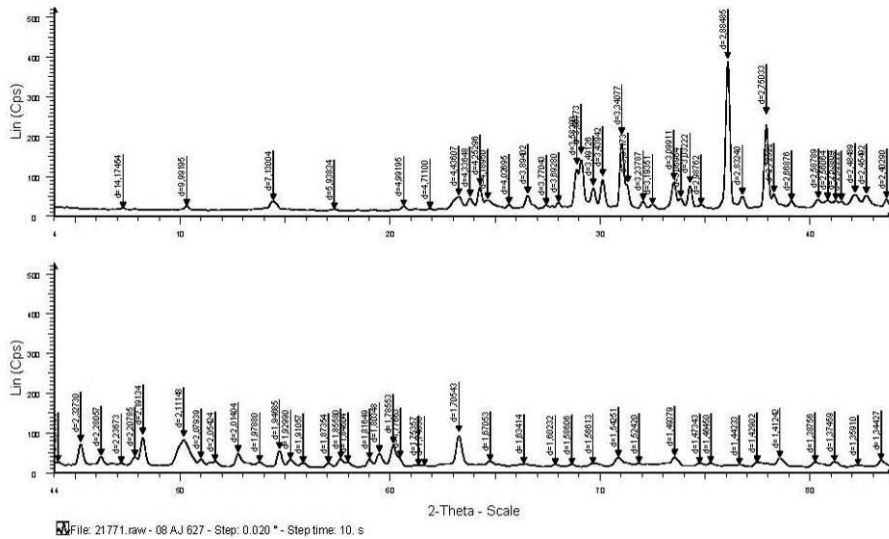
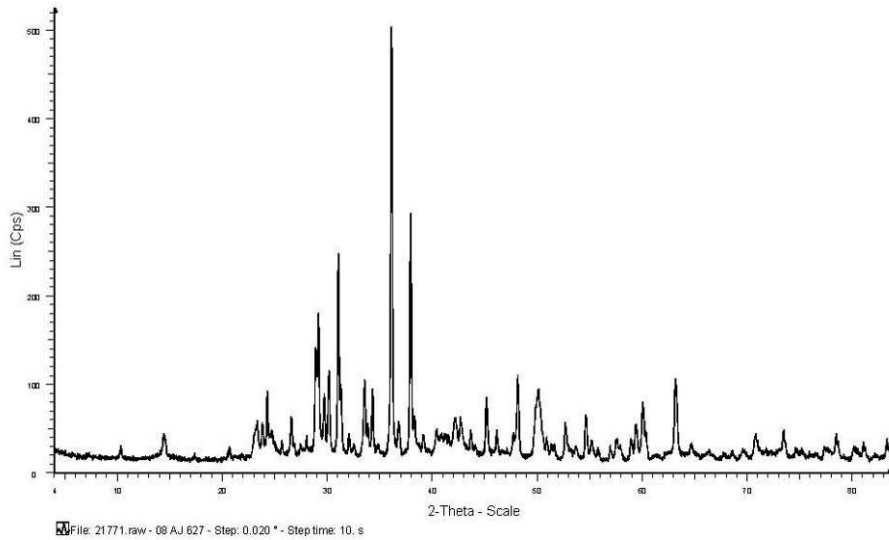
16







RAPPORT D'ESSAIS 09-6-040-D



IM 096 (MO101) - 29-01-2007

17



## **Annexe 5**

### **Identification des phases minérales porteuses de métaux par microscopie électronique à balayage (MEB), microanalyse élémentaire EDS (Electron Dispersive Spectroscopy) sur 6 échantillons**



## 1 OBJECTIF DE L'ETUDE

A la demande de D. MATON, les analyses, par microscopie électronique à balayage (MEB), microanalyse élémentaire EDS (Electron Dispersive Spectroscopy) de 6 échantillons broyés provenant de St Laurent le Minier ont été réalisées au sein de l'unité MMA/MIN du BRGM.

## 2 TECHNIQUES UTILISEES

Les poudres provenant du broyage des échantillons à analyser ont été chacune saupoudrées sur un plot métallique couvert de scotch carbone double face. Le supplément de poudre qui n'adhérait pas au scotch a été éliminée en secouant le plot. La préparation a été observée, après évaporation carbone sur sa surface pour la rendre conductrice, par microscopie électronique à balayage (MEB, JEOL 6100) à 25 kV et par microanalyse EDS (Electron Dispersive Spectroscopy). Des images en électrons secondaires et en électrons rétrodiffusés, en général d'une zone par préparation, ainsi que des spectres EDS de diverses particules ont été réalisés.

## 3 RESULTATS

Des images et des spectres enregistrés sur les préparations des différentes échantillons sont présentés en annexe.

Nous nous sommes surtout attachés à analyser des particules apparaissant claires en électrons rétrodiffusés car ce sont elles qui contiennent principalement des éléments les plus lourds. Nous avons complété par l'analyse de quelques particules apparaissant foncées car contenant principalement des éléments plus légers que les particules apparaissant claires en électrons rétrodiffusés.

Il est à noter que les particules présentes dans la zone analysée des échantillons 08AJ627 et 08AL713 sont pour les plus grosses d'entre elles de tailles inférieures aux grosses voire moyennes particules rencontrées dans les autres échantillons.

Les spectres enregistrés correspondent aux différents types d'association d'éléments trouvés dans les échantillons. Cependant notamment pour le Pb, il n'est pas possible de donner tous les éléments associés notamment si c'est S car il y a recouvrement entre les raies K du soufre et les raies M du plomb.

Pour le dernier échantillon, une cartographie des éléments supposés pouvoir être présents a été réalisée. Si cela est jugé nécessaire, d'autres cartographies pourraient être réalisées lors d'études complémentaires.

**Echantillon 08AJ627** : images en électrons secondaire (figure 1) et en électrons rétrodiffusés avec 2 contrastes différents (figures 2 et 3), spectres 01 à 06 (figures 4 à 9) de différentes particules avec différentes associations d'éléments.

A noter la présence de particules de BaSO<sub>4</sub> de taille nettement plus grande que celle des particules contenant du plomb qui peut ou non être associé à Cu, Zn, Ba, des particules contenant du Fe associé ou non à Zn. Les grosses particules apparaissant sombres en électrons rétrodiffusés contiennent Si, Al, Ca, K avec Fe, Zn qui peuvent être en petits grains présents à la surface des grosses particules.

**Echantillon 08AL675** : images en électrons secondaire (figure 1) et en électrons rétrodiffusés (figure 2), spectres 01, 02, 03, 05 et 06 (figures 3 à 7) de différentes particules avec différentes associations d'éléments.

A noter l'absence, dans la zone et dans les particules analysées, de particules de BaSO<sub>4</sub> et de particules contenant du Zn. Il y a des particules de petites tailles où sont seuls ou

associés Fe, Pb ; On peut retrouver ces éléments sur d'autres particules petites ou grandes contenant aussi Si, Al, K ou/et Ca ou/et Mg. Il y a des grains de Si, O. On note aussi la présence d'association de Pb, Fe et/ou W et/ou P.

**Echantillon 08AL680** : images en électrons secondaire (figure 1) et en électrons rétrodiffusés (figure 2), spectres 01 à 06 (figures 3 à 8) de différentes particules avec différentes associations d'éléments.

A noter, de nouveau, présence de particules de BaSO<sub>4</sub> de taille plus grande que les particules contenant du plomb qui peut ou non être associé à Fe et/ou Zn, des particules contenant du Fe ou Zn ou les 2, Fe peut aussi être associé au S. Les grosses particules apparaissant en foncé en électrons rétrodiffusés contiennent Si, Al, K et parfois Ca, Mg avec Fe, Zn, Pb qui peuvent être en petits grains présents à la surface des grosses particules. On note aussi la présence de particules contenant Ca associé à O et probablement C.

**Echantillon 08AL695** : images en électrons secondaire (figure 1) et en électrons rétrodiffusés (figure 2), 1 seul spectre 01 (figure 3) est présenté pour cet échantillon car il correspond à une association d'éléments qui n'a pas encore été rencontrée dans les autres échantillons contrairement aux autres associations pour lesquelles il n'a pas été jugé nécessaire de réenregistrer les spectres.

Les particules de BaSO<sub>4</sub> sont de taille moyenne par rapport aux particules sombres dont certaines contiennent Ca et Mg. Une nouvelle association Ba, S avec Pb et Mn est identifiée. Les autres particules analysées présentent des associations Fe, Zn ou Pb, Fe et l'on trouve aussi des particules avec du Pb.

**Echantillon 08AL701** : images en électrons secondaires (figure 1) et en électrons rétrodiffusés (figure 2), 1 seul spectre 01 (figure 3) est présenté pour cet échantillon car il correspond à une association d'éléments qui n'a pas encore été rencontrée dans les autres échantillons.

Les particules de BaSO<sub>4</sub> peuvent être de grandes tailles proches de celles des particules apparaissant sombres dont certaines contiennent principalement Ca pouvant être associés à Fe et Mg. Dans cet échantillon, Zn est en général associé à S. Il y a toujours des particules contenant du Pb associé ou non à Fe. Ce dernier peut également être associé à S.

Il y a toujours de petites particules contenant du Pb qui sont dispersées sur les grosses particules contenant par exemple du Ca très probablement sous forme de carbonates.

**Echantillon 08AL713** : images en électrons secondaire (figure 1) et en électrons rétrodiffusés (figure 2), la figure 3 montre un agrandissement d'une partie de la zone initiale.

Les particules de BaSO<sub>4</sub> sont de diverses tailles, les plus grandes sont comparables à celles des silicates associant Si, Al Fe, Mg ou carbonates associant Ca, Mg présents (apparaissant sombres). Pb est en général comme pour les autres échantillons contenus dans de petites particules. Zn est associé soit à S soit à O. C'est le seul échantillon dans lequel Ti associé à O a été trouvé.

Pour ce dernier échantillon, il a été réalisé une cartographie de la zone présentée dans la figure 3. Les éléments cartographiés sont As, Si, P, S, Ca, Cd, Mn, Fe, Zn, Ba et Pb.

## 4 ANNEXES

08AJ627

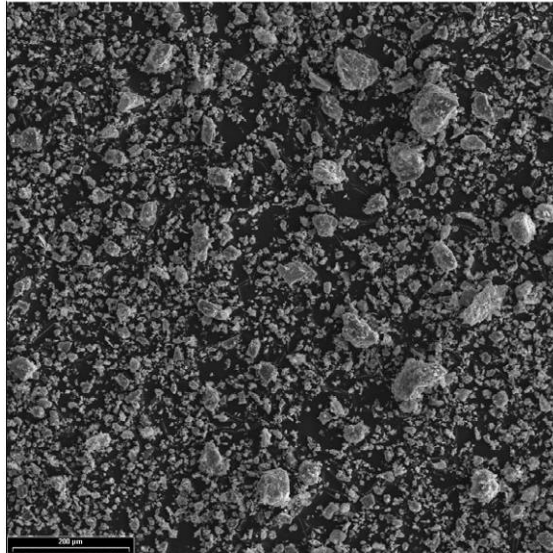


Figure 1: image électrons secondaires d'une zone de 08AJ627

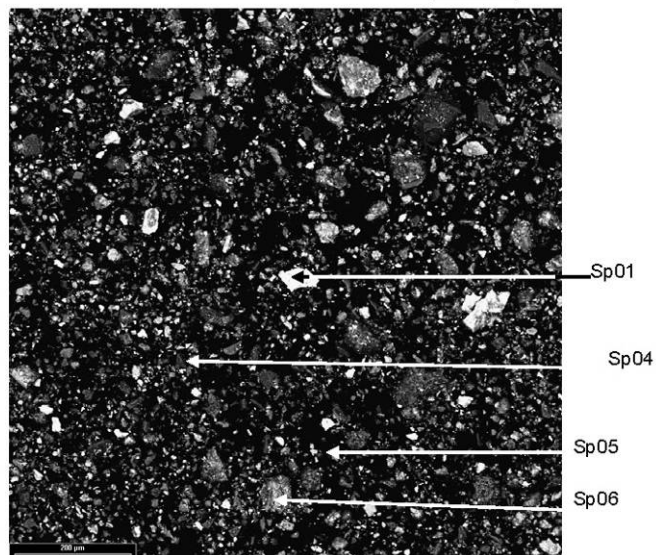


Figure 2: image électrons rétrodiffusés d'une zone de 08AJ627

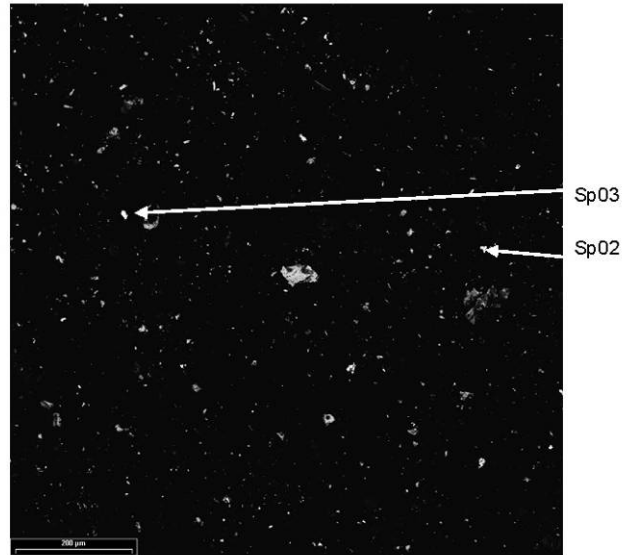


Figure 3 : image électrons rétrodiffusés avec autre contraste d'une zone de 08AJ627

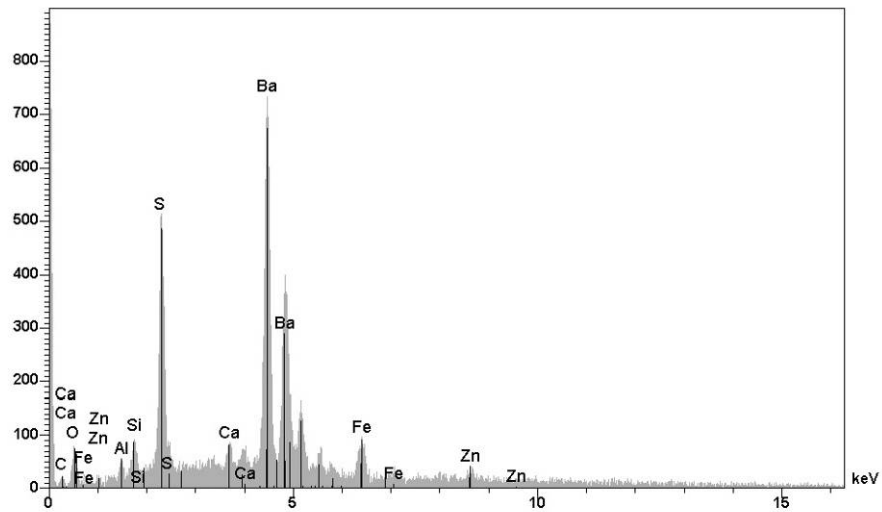


Figure 4 : spectre EDS 01 dans une grande particule claire



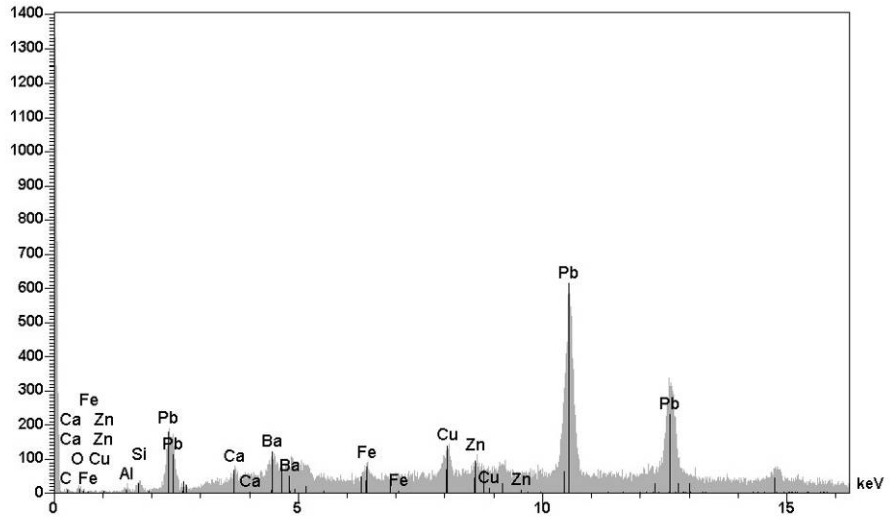


Figure 5 : spectre EDS 02 dans autre particule claire

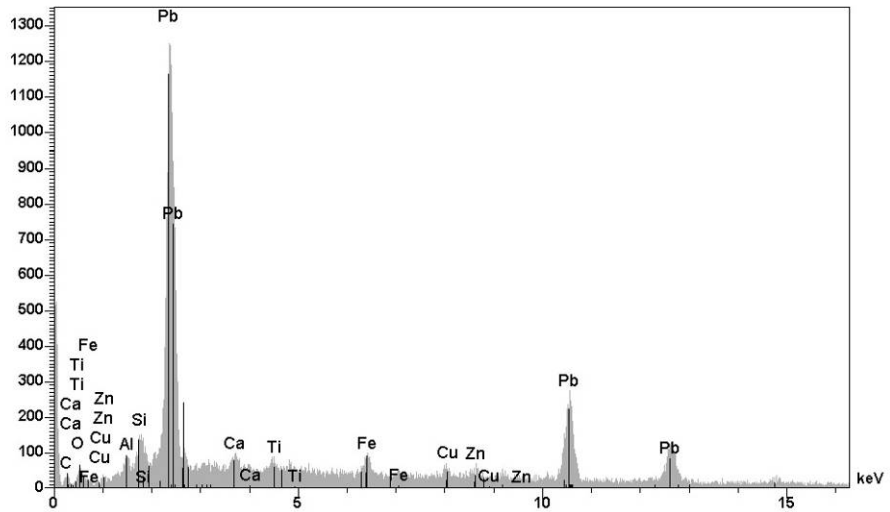


Figure 6 : spectre EDS 03 dans autre particule claire

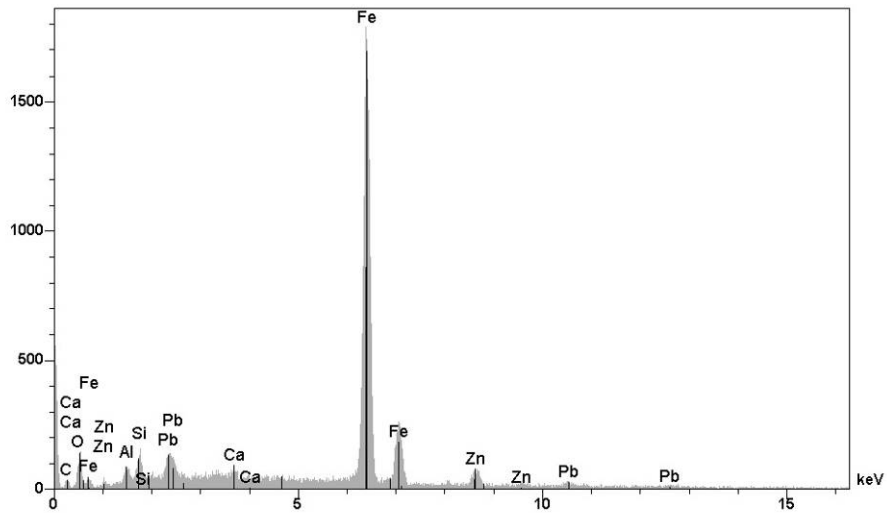


Figure 7 : spectre EDS 04 dans autre particule claire

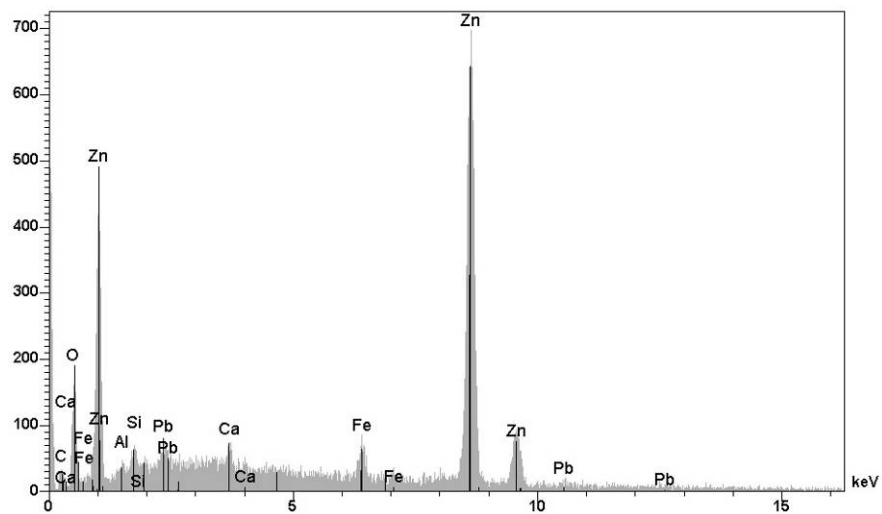


Figure 8 : spectre EDS 05 dans autre particule claire

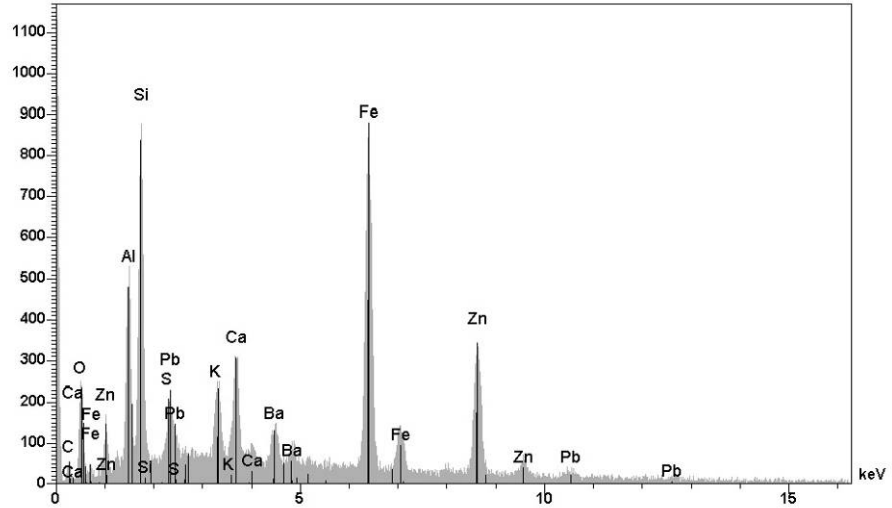


Figure 9 : spectre EDS 06 dans particule plus sombre

**08AL675**

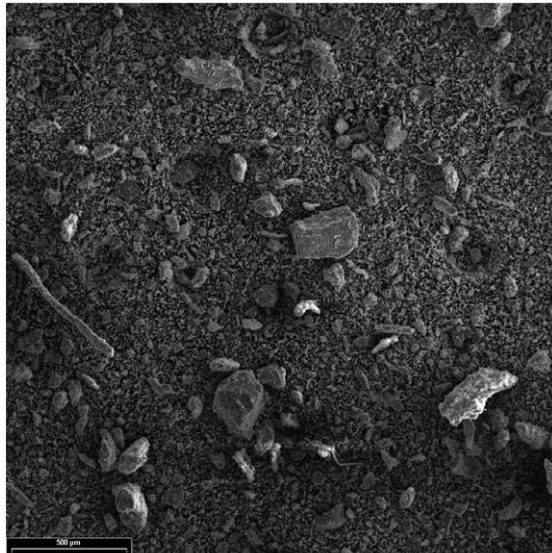


Figure 1: image électrons secondaires d'une zone de 08AL675

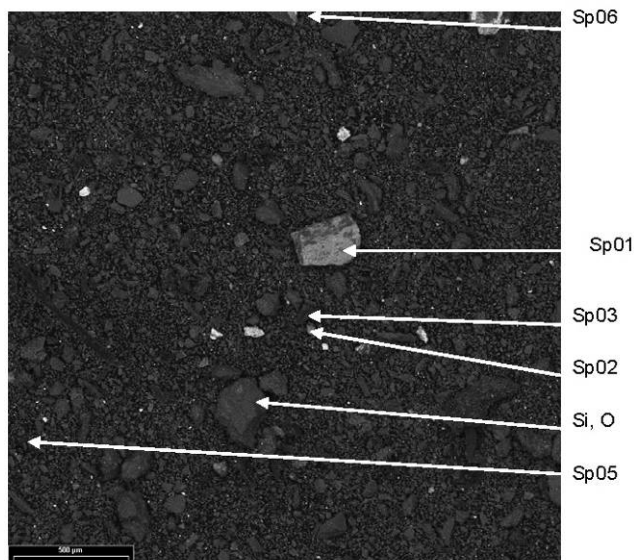


Figure 2: image électrons rétrodiffusés d'une zone de 08AL675

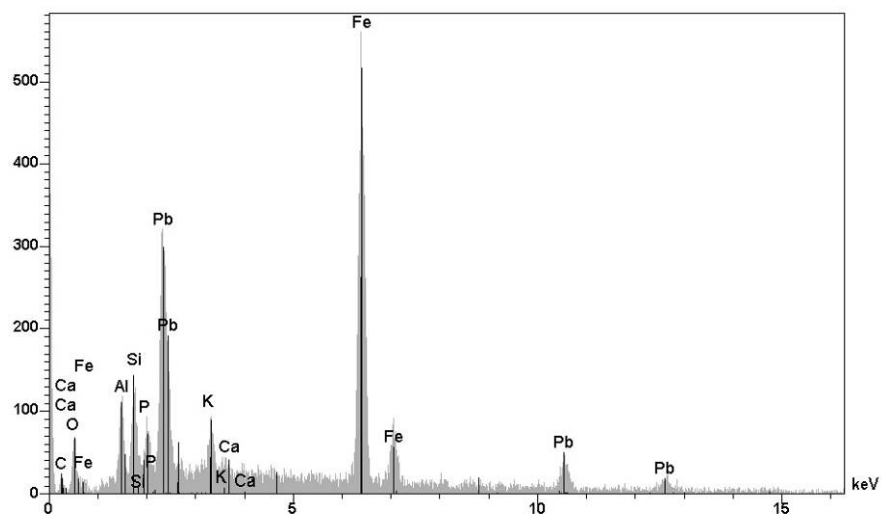


Figure 3 : spectre EDS 01 dans une particule claire

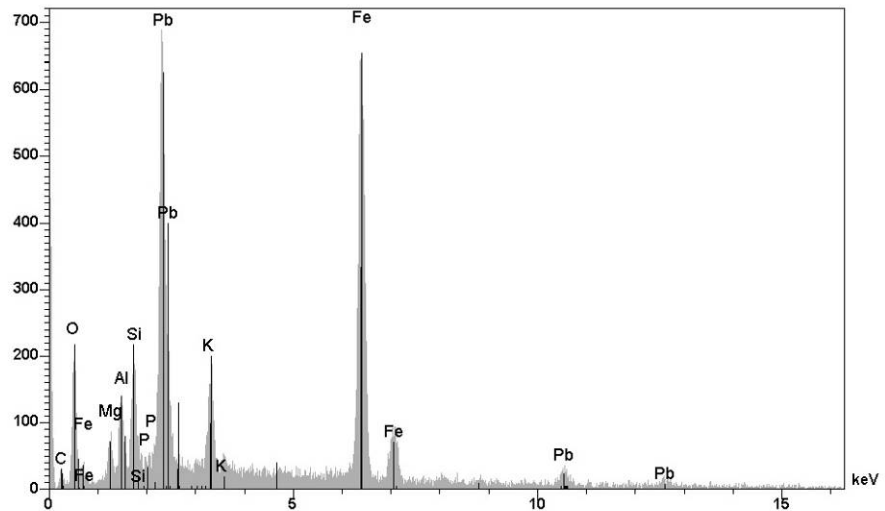


Figure 4 : spectre EDS 02 dans une autre particule claire

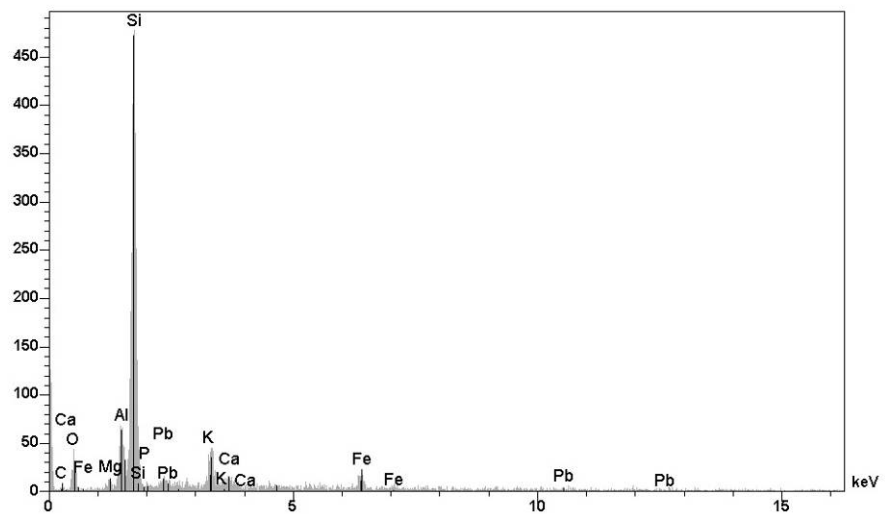


Figure 5 : spectre EDS 03 dans une particule sombre

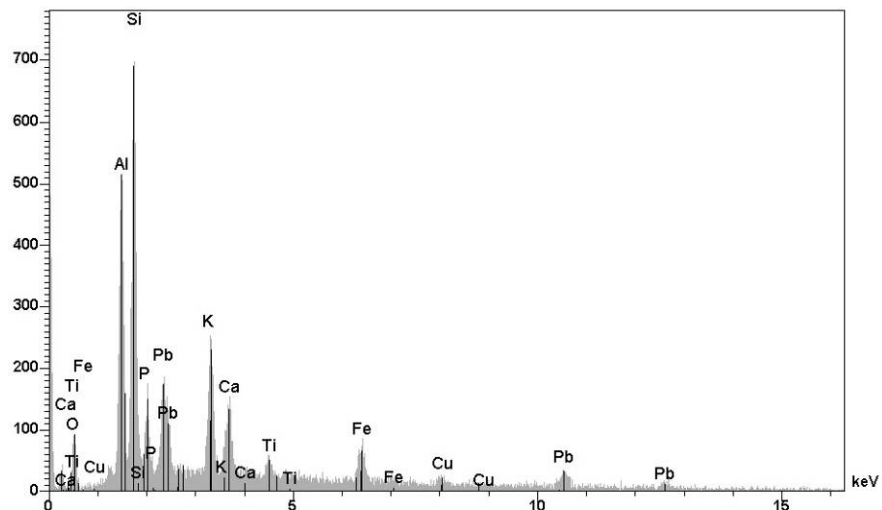


Figure 6 : spectre EDS 05 dans particule sombre avec grains clairs

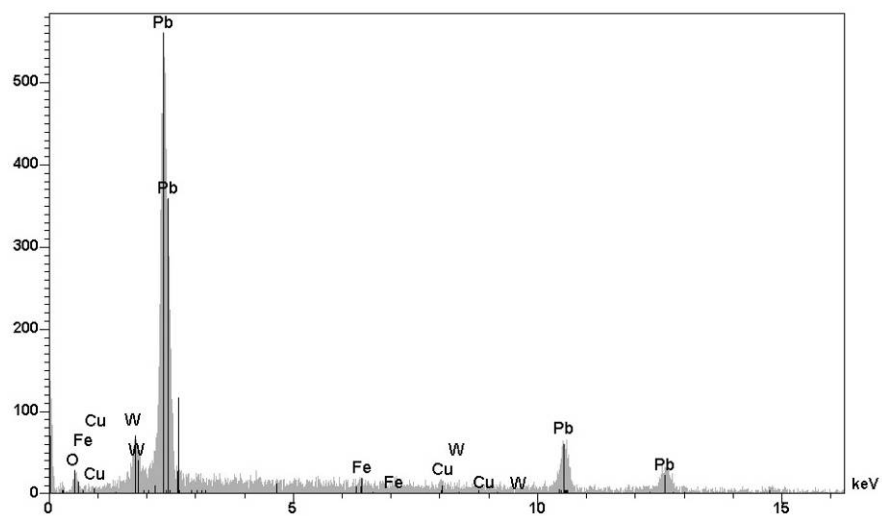


Figure 7 : spectre EDS 06 dans une autre zone claire sur une particule sombre

**08AL680**

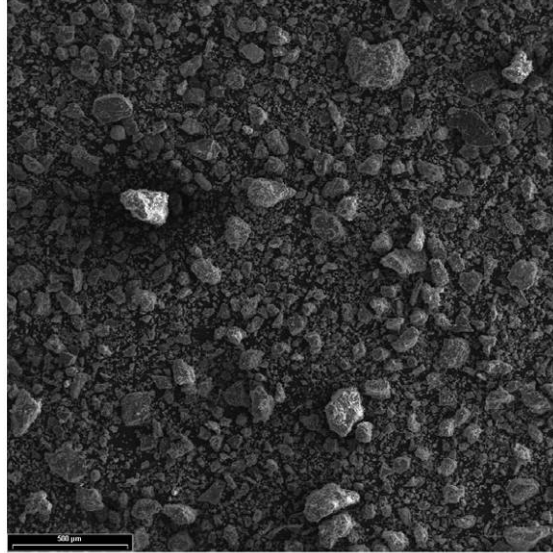


Figure 1: image électrons secondaires d'une zone de 08AL680

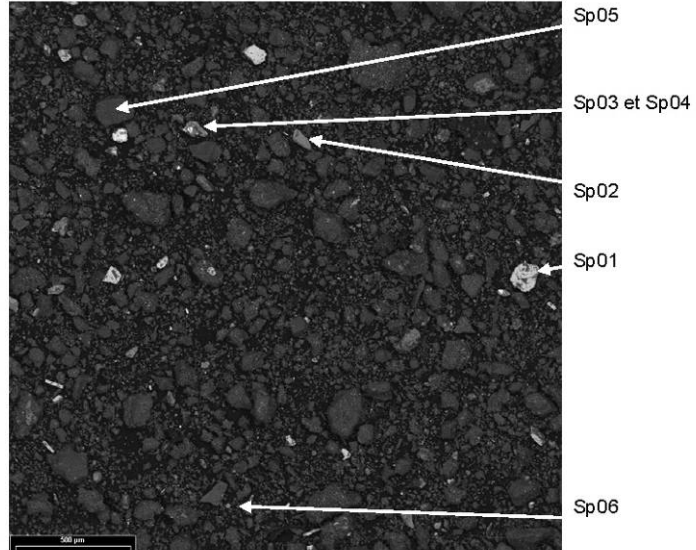


Figure 2: image électrons rétrodiffusés d'une zone de 08AL680

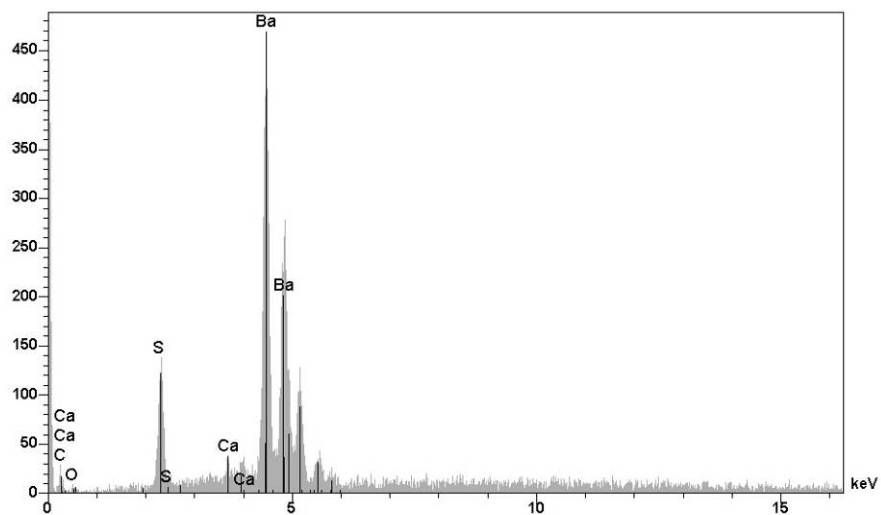


Figure 3 : spectre EDS 01 dans une particule claire

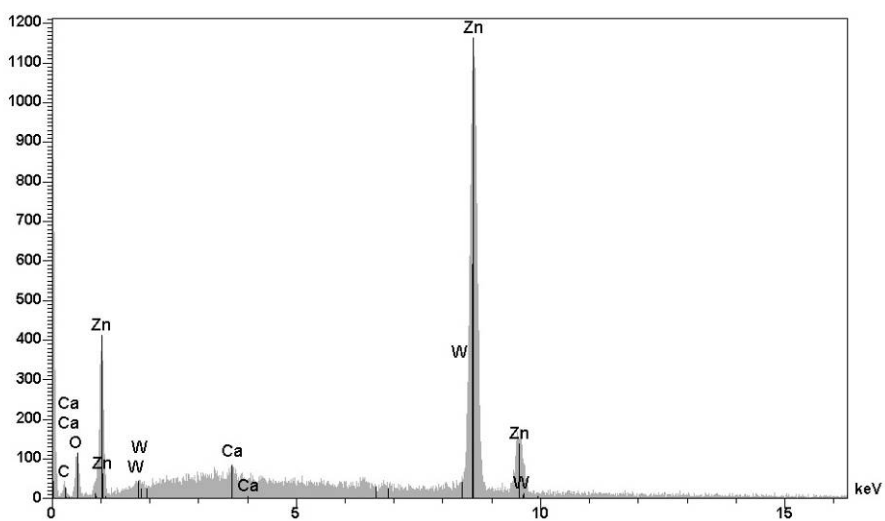


Figure 4 : spectre EDS 02 dans une autre particule claire



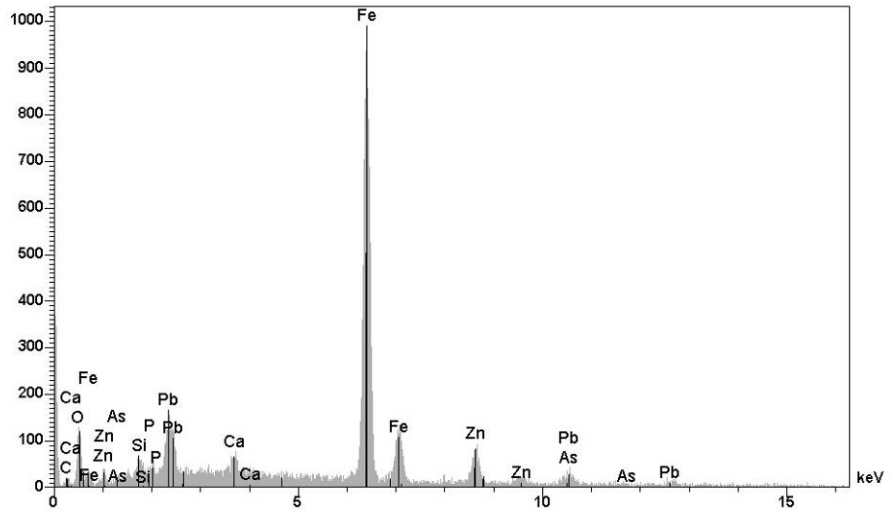


Figure 5 : spectre EDS 03 dans une autre particule claire

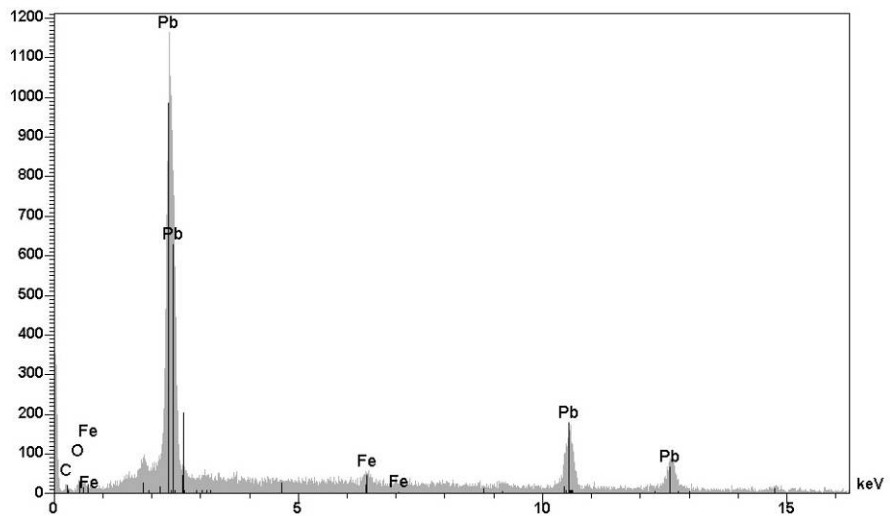


Figure 6 : spectre EDS 04 dans partie la plus claire de la particule sp03

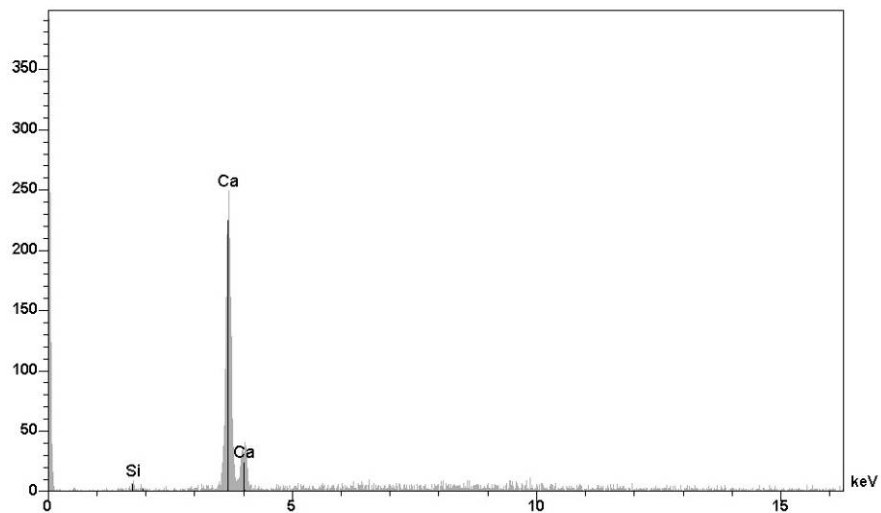


Figure 7 : spectre EDS 05 dans une particule sombre

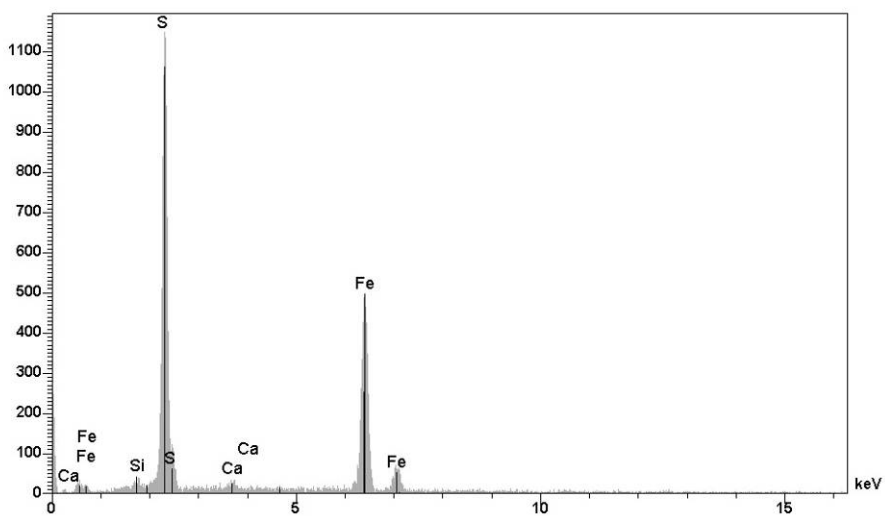


Figure 8 : spectre EDS 06 dans une autre particule claire

**08AL695**

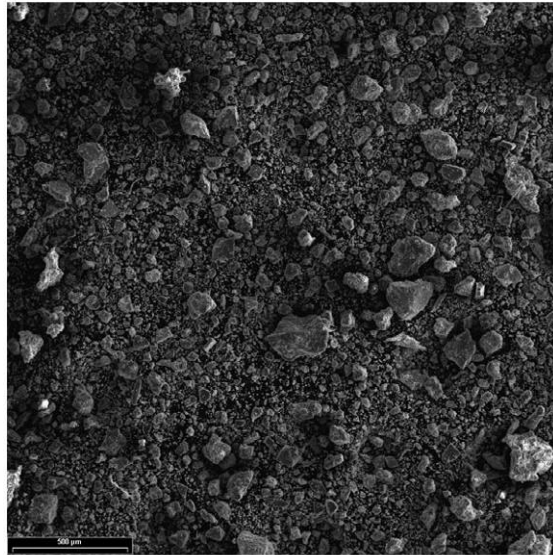


Figure 1: image électrons secondaires d'une zone de 08AL695

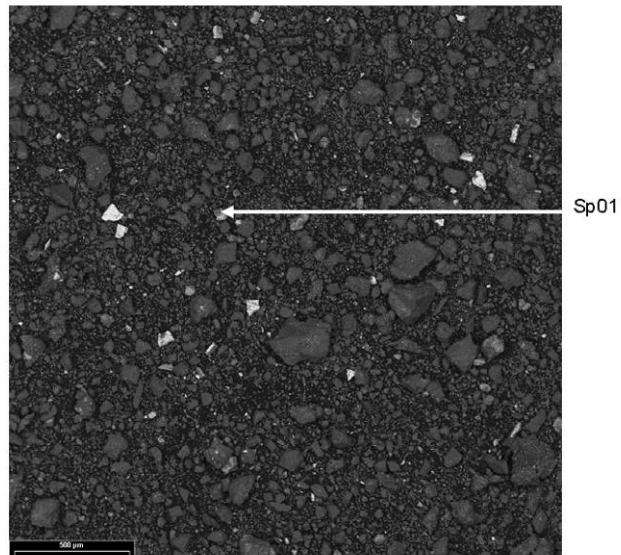


Figure 2: image électrons rétrodiffusés d'une zone de 08AL695

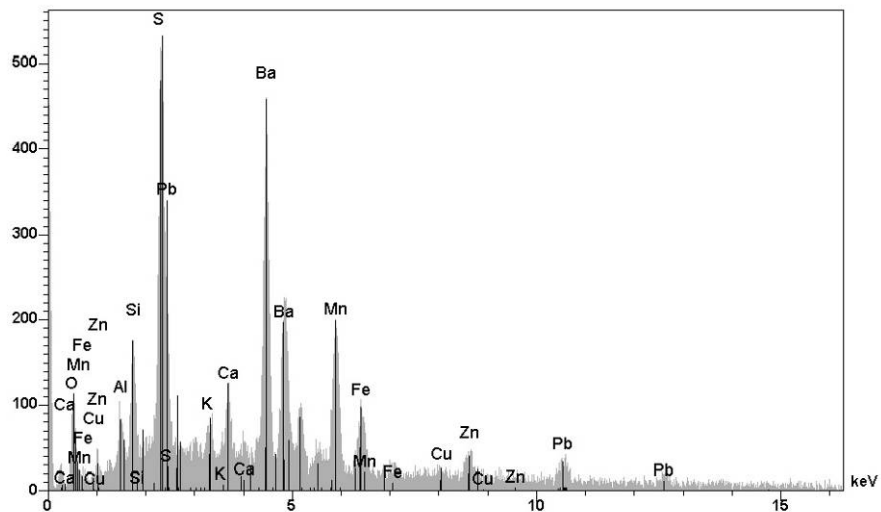


Figure 3 : spectre EDS 01 dans une particule claire

**08AL701**

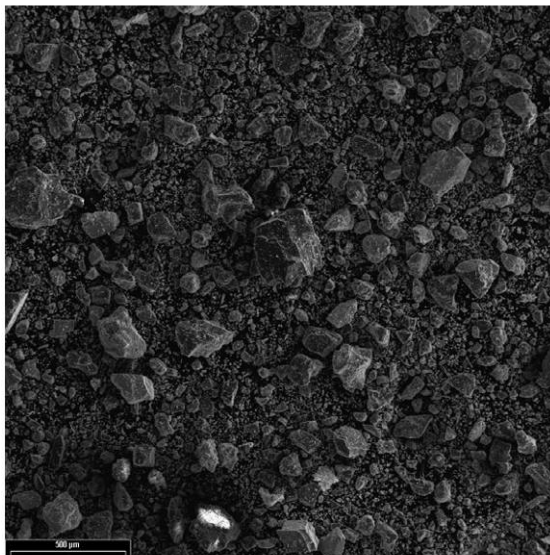


Figure 1: image électrons secondaires d'une zone de 08AL701

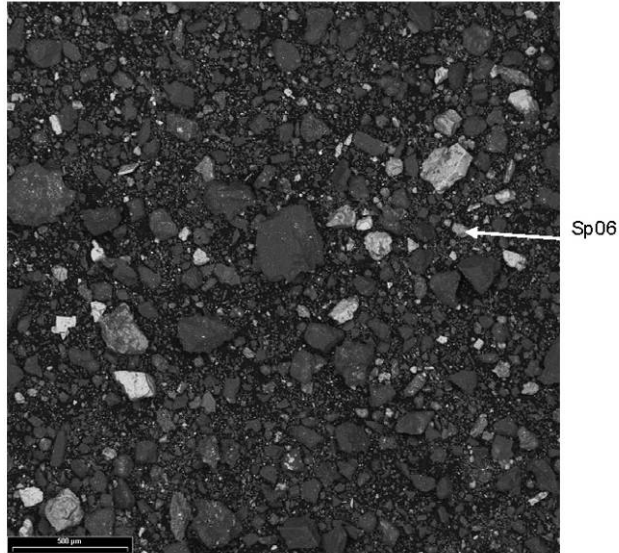


Figure 2: image électrons rétrodiffusés d'une zone de 08AL701

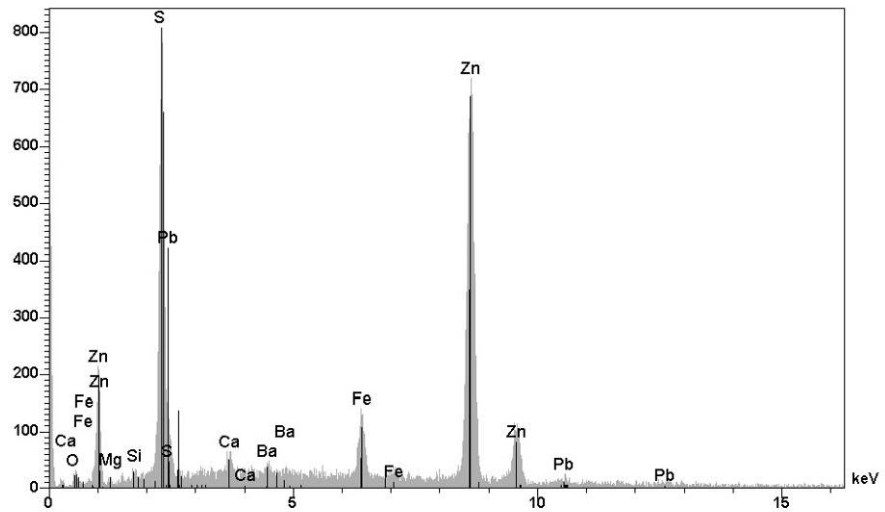


Figure 3 : spectre EDS 01 dans une particule claire

**08AL713**

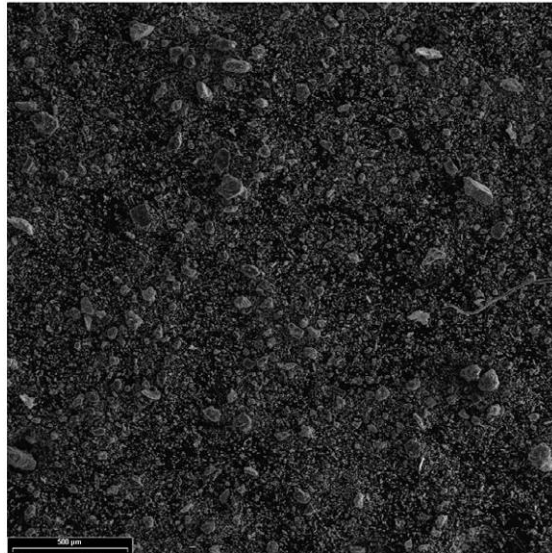


Figure 1: image électrons secondaires d'une zone de 08AL713

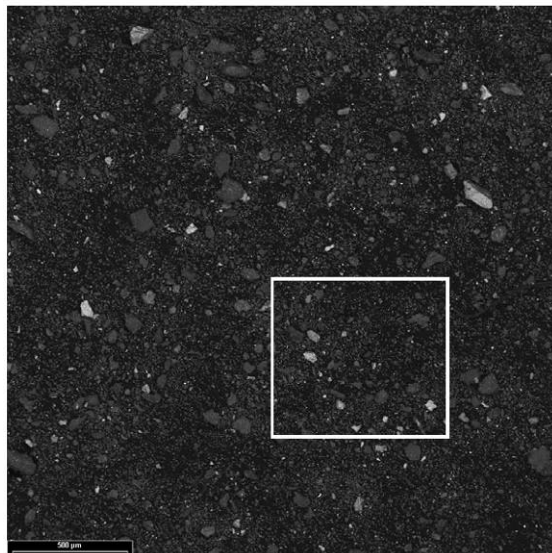


Figure 2: image électrons rétrodiffusés d'une zone de 08AL713

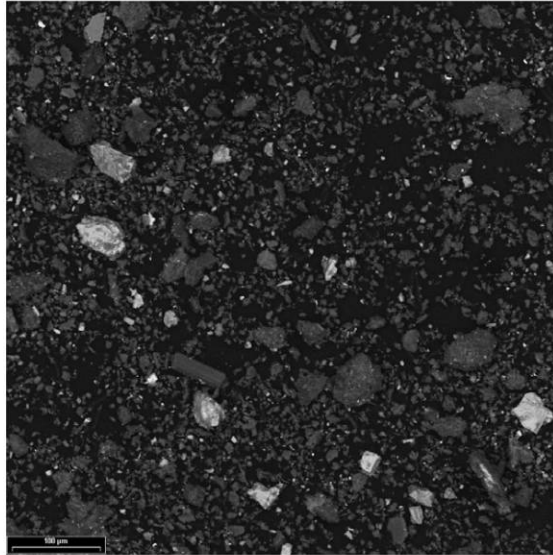


Figure 3: image électrons rétrodiffusés agrandissement d'une partie de la zone figure 2

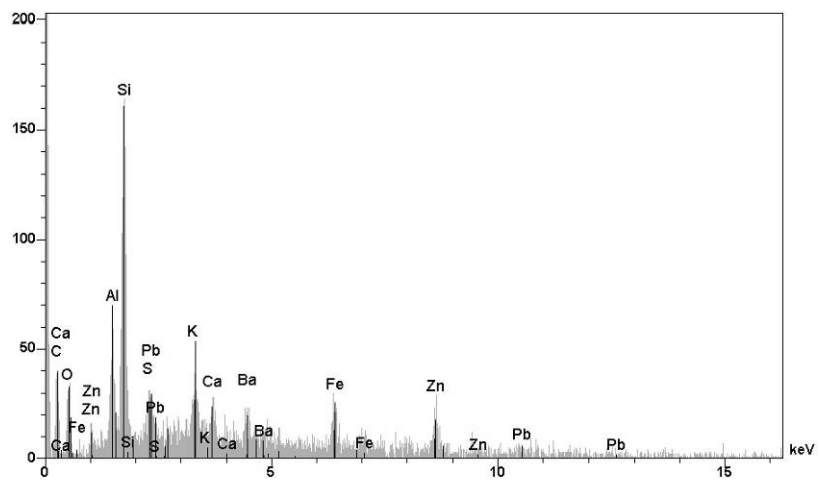


Figure 4: spectre EDS global de la zone présentée par la figure 3

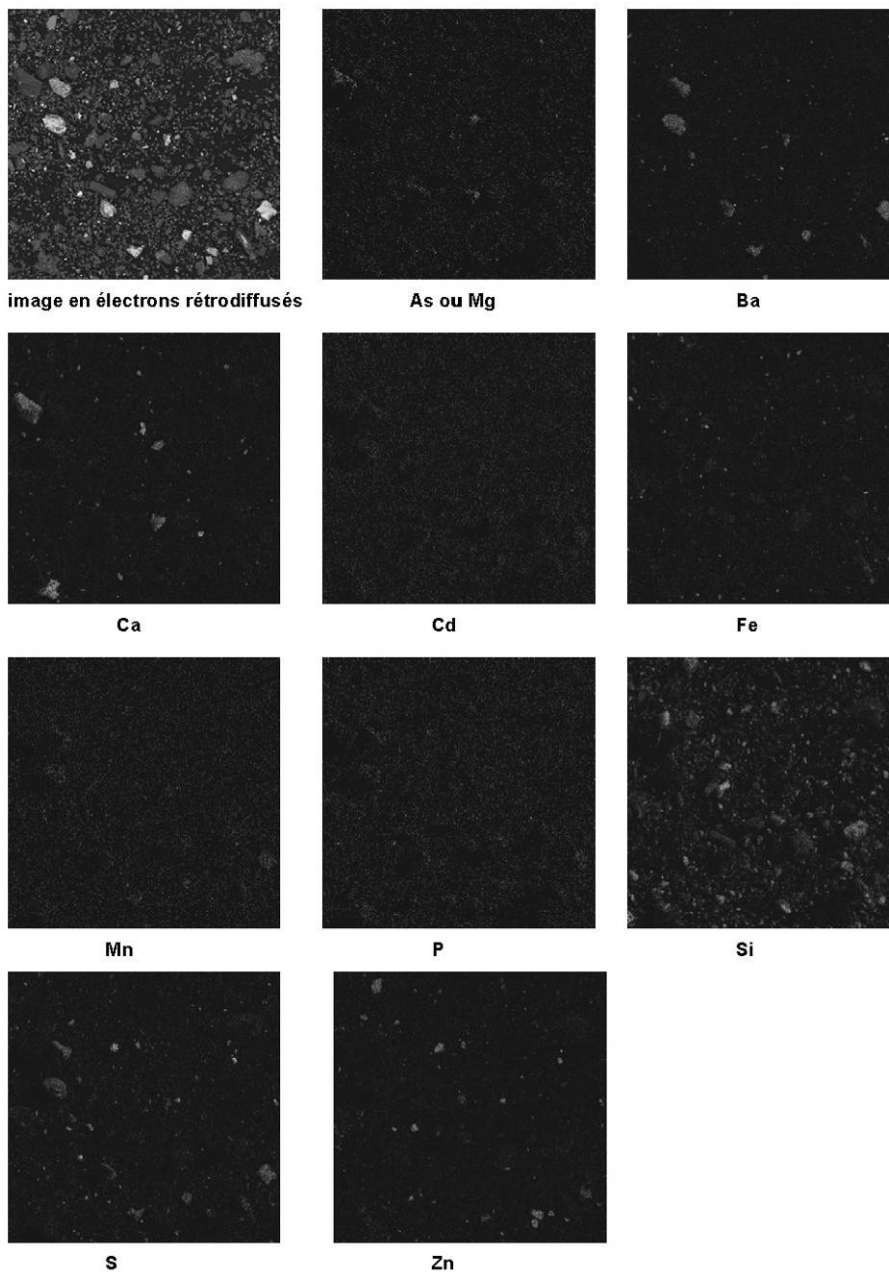


Figure 5: cartographies élémentaires de la zone présentée par la figure 3



## **Annexe 6**

### **Résultats analytiques réalisées sur 23 échantillons**





**RAPPORT D'ESSAIS 09-6-040-A**

<b>Provenance :</b> Massif central	<b>Demandeur :</b> MATON Daniel
<b>Nature échantillon :</b> SOL	<b>Adresse:</b> MMA et EPI
<b>Nombre:</b> 23	3, av Claude Guillemin B.P. 36009
<b>Echantillons réceptionnés le :</b> 07/08/2009	45060 ORLEANS CEDEX 02 France
<b>Analyses commencées le :</b> 24/08/09	
<b>Référence commande :</b> PSP08EPI60 TACHE1	

Secteur analytique	Ingénieur technique
Analyse ICP/MS	T.LAURIOUX
Analyse inorganique des eaux et des solides	T.CONTE
Préparations et matériaux	H.HAAS

Résultats validés par le(s) ingénieur(s) technique(s)

**Visa:** D.MARTINEAU      Responsable enregistrement et suivi des dossiers d'analyses  
Téléphone: 02.38.64.30.17      Télécopie: 02.38.64.39.25

le : 16-SEP-2009



Nombre de pages: 16

Copie à: C. CROUZET

**>>> ATTENTION AUX COMMENTAIRES DU LABORATOIRE**

Les résultats exprimés ne concernent que les échantillons soumis à essais.  
La reproduction de ce rapport d'essais n'est autorisée que sous sa forme intégrale.

**Siège**  
Tour Mirabeau - 39-43, quai André-Citroën, 75739 Paris Cedex 15- France  
Tél. 01 40 58 89 00 - Fax 01 40 58 89 33

**Centre scientifique**  
3, avenue Claude-Guillemin, BP 36009, 45060 Orléans Cedex 2 - France  
Tél. 02 38 64 34 34 - Fax 02.38.64.35.18

**brgm** Etablissement public à caractère industriel et commercial - RCS 58 b 5614 Paris - SIRET 58205614900419

[www.brgm.fr](http://www.brgm.fr)

**brgm**  
**LISTE DES MODES OPERATOIRES**

Id soumission : 100019785

Rapport d'essais : 09-6-040-A

Les analyses suivantes ont été réalisées dans le secteur analytique : Préparations et matériaux

Le mode opératoire **MO215** Préparation physique des échantillons de type géologique

est utilisé pour doser :  
Broyage( Prébroyés )

**Commentaire du laboratoire :**

Commentaire général :

**brgm**  
**LISTE DES MODES OPERATOIRES**

Id soumission : 100019785

Rapport d'essais : 09-6-040-A

Les analyses suivantes ont été réalisées dans le secteur analytique : Analyse inorganique des eaux et des solides

Le mode opératoire	MO111	Analyse multiéléments par ICP/AES
est utilisé pour doser :		
Ag (Argent)		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Alumine)
As (Arsenic)		B (Bore)
Ba (Baryum)		Be (Béryllium)
Bi (Bismuth)		CaO (Oxyde de Calcium)
Cd (Cadmium)		Ce (Cérium)
Co (Cobalt)		Cr (Chrome)
Cu (Cuivre)		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> t (Fer total exprimé en Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
K <sub>2</sub> O (Oxyde de Potassium)		La (Lanthane)
Li (Lithium)		MgO (Oxyde de Magnésium)
MnO (Oxyde de Manganèse)		Mo (Molybdène)
Nb (Niobium)		Ni (Nickel)
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (Phosphates en P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )		Pb (Plomb)
Sb (Antimoine)		SiO <sub>2</sub> (Silice)
Sn (Etain)		Sr (Strontium)
TiO <sub>2</sub> (Oxyde de Titane)		V (Vanadium)
W (Tungstène)		Y (Yttrium)
Zn (Zinc)		Zr (Zirconium)

**Commentaire du laboratoire :**

**Les résultats sont exprimés sur produit tel que reçu.**

Commentaire général :

Tout échantillon concernant des études d'environnement est détruit un mois après la remise des résultats sauf demande du client.  
RESULTATS : Toute valeur supérieure à la limite supérieure de quantification peut entraîner une interférence non contrôlée sur l'un quelconque des éléments.

Les limites de quantification ont été estimées sur des matrices synthétiques ou des solutions étalon. Elles sont susceptibles d'être modifiées en fonction de la nature des échantillons.

Les incertitudes des paramètres accrédités peuvent être fournis sur demande.

REMARQUES : Les résultats des 8 éléments majeurs de l'analyse ICP ne peuvent en aucun cas être utilisés pour une interprétation pétrographique ni pour une évaluation de gisement.

UNITES :

% (pourcentage massique),  
mg/kg (1mg/kg=0.0001%=1g/t.)

**brgm**  
**LISTE DES MODES OPERATOIRES**

Id soumission : 100019785

Rapport d'essais : 09-6-040-A

Les analyses suivantes ont été réalisées dans le secteur analytique : Analyse ICP/MS

Le mode opératoire	<b>MO080</b>	Analyse Quantitative par ICP/MS
est utilisé pour doser :		
Tl (Thalium)		

**Commentaire du laboratoire :**

Commentaire général :

RESULTATS : Sauf remarque particulière, les résultats sont exprimés sur produit brut.  
Les limites de quantification ont été estimées sur des matrices synthétiques ou des solutions étalon. Elles sont susceptibles d'être modifiées en fonction de la nature des échantillons.

Les incertitudes des paramètres accrédités peuvent être fournis sur demande.

UNITES : Elles peuvent être différentes selon les éléments :

g/l, mg/l, µg/l (1µg/l=0.001mg/l), ng/l (1ng/l=0.001µg/l)

%(pourcentage massique)

g/kg (1g/kg=0.1%), mg/kg (1mg/kg=0.0001%=1g/t), µg/kg (1µg/Kg=0.001mg/kg=1mg/t)

µg=microgramme, ng=nanogramme, t=tonne

Saint-Laurent-le-Minier (30). Contribution à l'IEM, spéciation chimique  
et caractérisation isotopique du plomb

Echantillon	Ag (Argent)	Al2O3 (Alumine)	As (Arsenic)	B (Bore)	Ba (Baryum)	Be (Béryllium)	Bi (Bismuth)	CaO (Oxyde de Calcium)	Cd (Cadmium)	Ce (Cérium)	Co (Cobalt)	Cr (Chrome)	Cu (Cuivre)	Fe2O3t (Fer total exprimé en Fe2O3)	K2O (Oxyde de Potassium)	La (Lanthane)	Li (Lithium)	MgO (Oxyde de Magnésium)
	0,2 mg/Kg	1 %	20 mg/Kg	10 mg/Kg	10 mg/Kg	2 mg/Kg	10 mg/Kg	1 %	2 mg/Kg	10 mg/Kg	5 mg/Kg	10 mg/Kg	5 mg/Kg	1 %	0,5 %	20 mg/Kg	10 mg/Kg	1 %
08 AL 675	28,2	11	212	82	550	3	< LQ	< LQ	2	68	16	74	91	3,8	4,3	37	31	1,1
08 AL 680	12,2	3,3	402	33	10600	< LQ	< LQ	25,1	103	19	10	61	51	5,1	0,6	< LQ	12	11,4
08 AL 684	< LQ	15,9	84	60	640	2	< LQ	< LQ	2	84	22	112	52	6,2	3,2	43	44	1,6
08 AL 695	25,7	3,8	267	18	7410	< LQ	< LQ	22,9	97	16	7	66	39	4,2	0,7	< LQ	13	13,2
08 AL 701	57,8	2,3	377	< LQ	28700	< LQ	< LQ	20	242	10	9	50	61	4,2	0,6	< LQ	11	11,9
08 AL 708	< LQ	14,6	64	54	3210	3	< LQ	< LQ	3	90	19	86	22	3,8	3,2	41	33	1,3
08 AL 713	84,7	12,9	534	102	12480	2	< LQ	3,2	308	66	36	93	131	5	3,8	37	67	2,4
08 AL 714	32,4	9,3	157	30	11720	2	< LQ	5,8	143	53	19	74	54	5,8	2	28	19	2,4
08 AJ 611	12	8,9	336	122	19450	2	< LQ	1,9	9	63	17	62	47	7,1	2,8	36	44	1
08 AJ 614	7,7	11,2	156	149	13640	3	< LQ	2	13	77	18	73	51	5,3	3,8	43	42	1,2
08 AJ 627	98,9	8,4	1233	38	15810	2	< LQ	10	578	44	19	108	424	8,7	1,2	33	29	5,3
08 AJ 628	95	7	207	28	22870	< LQ	< LQ	23,9	209	38	16	69	52	2,9	1,8	26	19	4,7
08 AJ 637	5,7	11,6	136	78	6520	3	< LQ	4,2	13	74	23	97	128	4,7	3	42	46	4,1
08 AJ 642	3,9	14,1	123	90	4920	3	< LQ	3,4	8	80	22	104	119	4,3	3,7	42	41	1,9
08 AJ 650	< LQ	15,3	88	56	2130	3	< LQ	2,2	4	101	32	116	114	6,3	2,9	57	47	2,8
08 AJ 654	3,2	7,8	90	52	6860	2	< LQ	15,2	23	51	18	80	224	3,3	1,8	30	27	4,6
08 AJ 660	4,4	8,8	103	70	9020	2	< LQ	13,8	19	67	21	87	901	4	2	40	28	2,7
08 AJ 669	5,3	8,6	146	50	16410	2	< LQ	12,9	26	56	21	91	126	4	2,1	33	29	8,2
08 AJ 678	< LQ	13,7	96	44	750	2	< LQ	6,1	< LQ	84	21	100	52	5	2,4	41	34	2,1
08 AJ 683	0,3	7,1	80	56	5480	2	< LQ	17,1	6	36	11	72	23	3,1	2	22	33	10,8
08 AF 484	2,7	14,2	128	71	4920	3	< LQ	1,8	9	103	32	106	162	5,3	2,9	51	49	1,9
08 AF 487	0,9	15,2	120	157	9670	6	< LQ	3,7	< LQ	77	20	92	28	4,9	6,2	37	52	1,8
08 AF 498	6,4	9	108	97	16030	3	< LQ	7,2	7	53	17	77	44	3,9	2,7	28	40	5,3

Echantillon	MnO (Oxyde de Manganèse)	Mo (Molybdène)	Nb (Niobium)	Ni (Nickel)	P2O5 (Phosphates en P2O5)	Pb (Plomb)	Sb (Antimoine)	SiO2 (Silice)	Sn (Etain)	Sr (Strontium)	TiO2 (Oxyde de Titane)	Tl (Thallium)	V (Vanadium)	W (Tungstène)	Y (Yttrium)	Zn (Zinc)	Zr (Zirconium)
	0,01 %	5 mg/Kg	20 mg/Kg	10 mg/Kg	100 mg/Kg	10 mg/Kg	10 mg/Kg	1 %	10 mg/Kg	5 mg/Kg	0,01 %	0,1 mg/Kg	10 mg/Kg	10 mg/Kg	20 mg/Kg	5 mg/Kg	20 mg/Kg
08 AL 675	0,03	< LQ	< LQ	16	5060	21480	97	62,3	< LQ	131	0,69	0,7	78	10	21	290	103
08 AL 680	0,04	11	< LQ	16	5050	10650	81	8,1	10	237	0,14	10	38	17	< LQ	22770	32
08 AL 684	0,07	< LQ	< LQ	43	3760	80	< LQ	61,1	< LQ	148	0,99	9	107	< LQ	31	210	178
08 AL 695	0,02	7	< LQ	13	2680	7960	66	9,6	< LQ	178	0,17	9	40	10	< LQ	15900	38
08 AL 701	0,04	9	< LQ	17	1790	10320	146	11,2	< LQ	658	0,12	16	21	18	< LQ	33010	43
08 AL 708	0,07	< LQ	< LQ	31	2990	410	< LQ	63,9	< LQ	91	0,8	8,7	80	< LQ	38	520	219
08 AL 713	0,03	9	< LQ	26	2130	15360	264	46,6	< LQ	721	0,58	6,8	71	23	23	43890	124
08 AL 714	0,1	< LQ	< LQ	29	4120	11510	99	35	< LQ	487	0,49	7,4	58	10	23	19030	89
08 AJ 611	0,1	< LQ	< LQ	31	7940	2410	77	55,9	< LQ	920	0,43	5	62	< LQ	30	2300	22
08 AJ 614	0,09	< LQ	< LQ	34	8230	1670	61	62	< LQ	551	0,57	3,1	71	< LQ	30	2450	< LQ
08 AJ 627	0,04	18	< LQ	43	2420	24330	939	17,1	10	686	0,39	17	124	29	27	81610	77
08 AJ 628	0,03	6	< LQ	19	1730	12630	112	23,6	< LQ	467	0,33	16	53	10	< LQ	25120	72
08 AJ 637	0,1	< LQ	< LQ	42	4680	2060	69	50,4	10	202	0,64	7,5	80	< LQ	29	2940	98
08 AJ 642	0,06	< LQ	< LQ	37	6050	1340	38	58,1	14	181	0,83	4	108	< LQ	28	1460	52
08 AJ 650	0,1	< LQ	< LQ	60	6010	360	< LQ	48,6	13	171	0,79	2,3	96	< LQ	32	710	33
08 AJ 654	0,09	< LQ	< LQ	28	10240	1880	20	31,9	37	238	0,44	2,4	54	< LQ	21	3820	41
08 AJ 660	0,11	< LQ	< LQ	33	15600	1960	30	34,9	46	323	0,49	2,9	62	< LQ	26	3280	< LQ
08 AJ 669	0,09	< LQ	< LQ	37	4850	2280	60	34,1	14	312	0,47	5,5	53	< LQ	22	6010	86
08 AJ 678	0,06	< LQ	< LQ	46	2450	119	< LQ	55	< LQ	124	0,91	4,7	88	< LQ	29	240	223
08 AJ 683	0,04	< LQ	< LQ	36	1890	380	12	27	< LQ	121	0,29	5,6	40	< LQ	< LQ	880	78
08 AF 484	0,11	< LQ	< LQ	60	5370	1150	56	54,8	17	141	0,86	5,5	99	< LQ	32	1470	31
08 AF 487	0,07	< LQ	< LQ	33	2510	252	20	51,2	14	429	0,61	2,9	81	< LQ	26	200	121
08 AF 498	0,09	< LQ	< LQ	27	2080	2660	53	52,3	< LQ	270	0,4	2,8	48	< LQ	< LQ	1520	108





## **Annexe 7**

# **Protocole et résultats analytiques des extractions séquentielle de type BCR réalisées sur 23 échantillons**





**RAPPORT D'ESSAIS :** MTE5-E33-09-0

<b>Provenance :</b>		<b>Demandeur :</b>	D. Maton
<b>Nature échantillon :</b>	Sols pollués	<b>Service du demandeur:</b>	EPI/SSP
<b>Nombre :</b>	23		
<b>Echantillons réceptionnés le :</b>	05/08/2009		
<b>Echantillons prélevés le :</b>			
<b>Par :</b>			
<b>Essais commencés le :</b>	08/09/2009	<b>V/Référence :</b>	PSP08EPI60/tache1

<b>Secteur Analytique</b> Géochimie expérimentale	<b>Responsable de l'unité MTE</b> C. Cruzet
--	--

<b>Commentaires :</b> Opérateur : ST  Extractions séquentielles de type BCR
--

Résultats validés par le coordinateur du secteur analytique.

Nombre de pages (feuilles) :

Date :

**Visa du coordinateur du secteur analytique:**

Tel : 02 38 64 32 61

Fax : 02 38 64 37 11

**Les résultats exprimés ne concernent que les échantillons soumis à essais.**

**La reproduction de ce rapport d'essais n'est autorisée que sous sa forme intégrale**

**Seul le rapport original fait foi.**

Centre scientifique et technique, Service Métrologie, Monitoring, Analyse

3, avenue Claude-Guillemain - BP 6009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 35

# Saint-Laurent-le-Minier (30). Contribution à l'IEM, spéciation chimique et caractérisation isotopique du plomb

Imputation : PSP08EPI60/tache1	N° Enreg. Essai : MTE5-E33-09-0
Demandeur : D. Maton	Opérateur : ST
Essais commencés le : 08/09/2009	

Protocole d'extraction :

## 1- Eléments solubles à l'eau

Masse de solide: 1g  
Volume d'eau Milli Q: 20mL  
Température: 20°C (ambiante)  
Temps d'agitation: 2h  
Centrifugation: 15 minutes à 4500rpm  
Filtration à 0,45µm  
Acidification à pH<2

## 2- Métaux et éléments échangeables (Extraction à l'acide acétique 0,1M)

Résidu de l'étape n°1  
Volume d'acide acétique 0,1M: 40mL  
Température: 20°C (ambiante)  
Temps d'agitation: 16h  
Centrifugation: 15 minutes à 4500rpm  
Filtration à 0,45µm

Volume d'eau Milli Q: 20mL  
Temps d'agitation: 15 minutes  
Centrifugation: 15 minutes à 4500rpm  
Filtration à 0,45µm

Mélange Extractant + eau de lavage  
Acidification à pH<2

Conservation des échantillons au réfrigérateur à 4°C avant analyses

## 3- Métaux et éléments associés aux oxydes de Mn et Fe non-mal cristallisés (Extraction au chlorhydrate d'hydroxylamine 0,1M)

Résidu de l'étape n°2  
Volume de chlorhydrate d'hydroxylamine 0,1M (pH:2, HNO3): 40mL  
Temps d'agitation: 16h  
Centrifugation: 15 minutes à 4500rpm  
Filtration à 0,45µm

Volume d'eau Milli Q: 20mL  
Température: 20°C (ambiante)  
Temps d'agitation: 15 minutes  
Centrifugation: 15 minutes à 4500rpm  
Filtration à 0,45µm

Mélange Extractant + eau de lavage  
Acidification à pH<2

Conservation des échantillons au réfrigérateur à 4°C avant analyses

## 4- Métaux et éléments associés à la matière organique oxydable et aux sulfures (Extraction à H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> puis 1M acétate ammonium)

Résidu de l'étape n°3  
a- Volume de peroxyde d'oxygène : 10mL  
Température: 20°C (ambiante)  
Temps d'agitation: 1h  
  
Chauffage: 85°C  
Temps de chauffage: 1h  
Evaporation du volume de peroxyde d'oxygène à environ 2-3 mL

b- Volume de peroxyde d'oxygène : 10mL  
Température: 20°C (ambiante)  
Temps d'agitation: 1h  
  
Chauffage: 85°C  
Temps de chauffage: 1h  
Evaporation du volume de peroxyde d'oxygène à environ 1 mL

Volume d'acétate d'ammonium 1M (pH:2, HNO3): 50mL  
Temps d'agitation: 16h  
Centrifugation: 15 minutes à 4500rpm  
Filtration à 0,45µm

Volume d'eau Milli Q: 20mL  
Temps d'agitation: 15 minutes  
Centrifugation: 15 minutes à 4500rpm  
Filtration à 0,45µm

Mélange Extractant + eau de lavage  
Acidification à pH<2

Conservation des échantillons au réfrigérateur à 4°C avant analyses

## 5- Métaux et éléments présents dans la matrice résiduelle après extractions

Séchage du résidu à 60°C  
Temps de séchage 70h  
Minéralisation acide  
Analyses

Saint-Laurent-le-Minier (30). Contribution à l'IEM, spéciation chimique  
et caractérisation isotopique du plomb

Echantillon	Extraction 1 : Métaux et éléments chimiques solubles à l'eau																
	Ag	Al	As	B	Ba	Be	Cd	Co	C	Cu	Li	Mn	Ni	Pb	Sr	Ti	Zn
	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g
08AF484	0,005	4,73	0,199	0,269	1,453	0,000	0,008	0,008	<0,0198	0,58	<0,020	0,57	0,055	0,27	0,174	0,117	0,84
08AF487	0,003	16,43	0,201	0,367	3,407	0,002	0,003	0,013	0,019	0,12	0,050	0,50	0,067	0,14	1,895	0,434	0,23
08AF498	0,009	50,56	0,133	0,408	5,180	0,006	0,014	0,013	0,054	0,30	0,087	0,75	0,058	2,35	0,290	0,850	2,13
08AJ611	0,006	17,11	0,415	0,468	5,409	0,001	0,009	0,008	<0,0197	0,19	0,024	0,76	0,037	1,03	0,319	0,153	1,08
08AJ614	0,007	29,86	0,145	0,414	6,927	0,002	0,027	0,011	0,026	0,23	0,043	2,29	0,073	1,27	0,378	0,193	2,61
08AJ627	<0,0002	0,73	0,016	0,062	6,974	<0,0002	0,289	<0,0019	<0,0195	0,10	<0,020	0,25	0,016	0,99	0,696	0,018	3,56
08AJ628	0,001	1,65	0,039	0,115	7,579	<0,0002	0,027	<0,0020	<0,0198	0,04	<0,020	0,02	0,012	1,11	1,117	0,028	1,44
08AJ637	0,007	12,80	0,107	0,364	2,262	0,001	0,019	0,006	<0,0201	0,64	0,032	0,49	0,054	0,64	0,247	0,181	2,73
08AJ642	0,006	13,39	0,147	0,365	1,571	0,001	0,007	0,008	<0,0197	0,48	<0,020	0,42	0,026	0,71	0,381	0,178	0,74
08AJ650	0,001	7,08	0,076	0,329	0,881	0,001	0,005	0,009	<0,0188	0,37	<0,020	0,59	0,053	0,17	2,129	0,145	0,66
08AJ654	0,004	10,86	0,176	0,402	1,030	0,001	0,031	0,008	<0,0195	0,92	0,027	0,71	0,064	1,07	0,497	0,216	4,62
08AJ660	0,006	4,81	0,089	0,397	0,917	0,000	0,016	0,006	<0,0187	2,31	0,019	0,66	0,060	0,49	0,738	0,086	2,63
08AJ669	0,005	8,59	0,275	0,282	1,595	0,001	0,036	0,008	0,023	0,49	0,031	0,53	0,082	1,07	0,342	0,175	6,14
08AJ678	0,001	50,39	0,128	0,185	0,389	0,002	0,001	0,015	0,047	0,16	0,028	0,62	0,042	0,11	0,573	0,805	0,23
08AJ683	0,002	86,48	0,122	0,443	2,912	0,009	0,015	0,014	0,103	0,17	0,158	0,69	0,079	0,52	0,320	1,176	3,63
08AL675	0,140	16,12	0,370	1,040	0,653	0,004	0,005	0,028	0,032	0,46	0,030	0,83	0,093	22,00	0,515	0,316	1,88
08AL680	0,009	6,96	0,398	0,439	1,505	0,001	0,111	0,004	<0,0187	0,23	0,030	0,30	0,026	5,61	0,234	0,226	18,96
08AL684	0,001	122,35	0,157	0,321	0,197	0,001	0,002	0,016	0,024	0,34	<0,020	0,88	0,059	0,08	0,226	0,356	1,17
08AL695	0,018	7,97	0,226	0,238	1,626	0,001	0,161	0,006	0,023	0,22	0,025	0,14	0,019	5,62	0,289	0,264	22,11
08AL701	0,061	4,76	0,130	0,125	10,648	0,000	0,591	0,004	<0,0198	0,11	0,022	0,27	0,020	14,48	0,512	0,174	49,86
08AL708	0,000	18,36	0,066	0,140	1,896	0,002	0,006	0,020	<0,0197	0,06	<0,020	4,12	0,037	0,15	0,146	0,226	0,76
08AL713	0,036	2,94	0,152	0,113	10,099	0,000	0,306	0,010	<0,0196	0,13	0,092	0,23	0,031	6,06	1,257	0,082	12,93
08AL714	0,015	7,93	0,139	0,308	2,910	0,000	0,242	0,008	<0,0191	0,21	<0,020	0,92	0,038	8,98	0,452	0,224	25,25

Echantillon	Extraction 2 : Métaux et autres éléments échangeables (Extraction à l'acide acétique 0,1M)																
	Ag	Al	As	B	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Li	Mn	Ni	Pb	Sr	Ti	Zn
	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g
08AF484	<0,001	26,86	1,203	3,751	195,23	0,034	2,401	0,810	<0,0592	1,91	0,22	180,69	2,01	9,03	8,35	0,090	3,45
08AF487	0,002	41,77	1,086	5,120	218,52	0,135	2,244	1,528	<0,0577	0,09	0,23	287,63	1,17	4,48	55,67	0,055	16,32
08AF498	<0,001	15,01	0,204	2,861	190,12	0,079	2,201	1,243	<0,0552	0,29	0,22	273,90	0,93	234,82	10,60	0,012	157,10
08AJ611	0,002	43,94	3,725	2,001	218,24	0,050	1,858	0,876	<0,0580	0,45	0,06	250,31	0,65	10,22	7,25	0,081	131,15
08AJ614	0,009	138,72	1,296	0,946	253,18	0,134	4,333	0,933	<0,0566	1,07	0,10	211,12	2,08	32,33	7,05	0,061	359,99
08AJ627	0,005	132,26	0,289	0,308	161,02	0,053	394,93	3,083	0,447	130,29	<0,06	131,95	5,55	17531,59	7,75	0,125	34104,33
08AJ628	0,004	10,56	0,369	0,378	100,58	0,012	81,784	0,909	0,051	1,78	0,09	33,54	1,53	1290,20	25,05	0,040	6853,61
08AJ637	<0,001	14,00	0,525	2,965	188,83	0,033	4,570	0,714	<0,0562	1,19	0,14	181,97	1,81	60,31	8,07	<0,021	698,14
08AJ642	<0,001	36,67	0,913	4,119	187,99	0,026	2,579	1,275	<0,0599	2,15	0,23	119,02	0,92	26,50	20,25	0,048	405,87
08AJ650	<0,001	<1	<0,05	<0,04	<0,1	<0,0006	<0,001	<0,006	<0,0587	<0,01	<0,06	<0,1	<0,0271	<0,2	<1	<0,023	<1
08AJ654	0,002	4,62	2,679	7,672	141,14	0,005	8,390	0,148	<0,0593	1,68	0,18	94,14	1,47	15,58	63,75	0,111	1156,59
08AJ660	0,001	7,14	0,920	8,155	126,76	0,003	4,274	0,081	0,0579	11,27	0,16	98,14	1,89	5,29	74,17	0,060	707,62
08AJ669	<0,001	21,42	1,055	1,845	86,44	0,023	11,458	1,848	<0,0579	1,60	0,14	224,06	5,18	114,67	13,86	0,045	2397,94
08AJ678	<0,001	20,92	0,161	0,797	25,37	0,018	0,158	0,695	<0,0495	0,29	<0,06	82,75	0,27	1,64	47,01	0,013	10,18
08AJ683	<0,001	6,74	0,063	1,964	124,85	0,044	1,986	1,881	<0,0573	0,12	0,27	301,79	0,89	23,21	16,88	<0,01	92,52
08AL675	0,016	37,85	1,900	1,792	35,46	0,081	0,207	1,011	<0,0589	0,27	0,06	124,63	0,47	489,10	7,08	0,082	26,85
08AL680	<0,001	29,55	3,755	7,777	229,95	0,015	36,089	0,461	<0,0577	0,42	0,22	73,61	1,45	1435,98	41,91	<0,019	5933,23
08AL684	<0,001	75,07	0,206	1,193	26,57	0,044	0,091	0,835	<0,0567	0,23	0,12	110,87	0,65	0,14	4,78	0,039	6,99
08AL695	0,001	47,51	0,934	1,913	44,66	0,034	61,215	0,612	0,291	0,54	0,07	63,06	1,46	1684,73	9,90	<0,019	6959,28
08AL701	0,009	101,11	1,847	0,632	46,82	0,040	43,773	0,575	0,368	2,57	<0,06	53,87	2,05	4929,40	3,94	0,061	6222,99
08AL708	0,006	151,69	0,103	0,328	181,20	0,079	0,392	1,162	<0,0596	0,18	<0,06	189,43	0,50	4,84	3,14	0,045	22,82
08AL713	0,004	464,34	0,728	0,971	99,64	0,081	67,056	6,909	0,534	10,13	0,27	100,64	4,19	8760,13	9,14	0,073	15601,14
08AL714	<0,001	54,27	1,204	1,862	95,95	0,022	65,257	0,881	0,095	0,41	0,25	209,03	1,81	1232,16	20,50	0,057	6425,50

Echantillon	Extraction 3 : Métaux et autres éléments associés aux oxydes de Mn et Fe non-mal cristallisés (extraction à 0,1M Chlorhydrate d'hydroxylamine)																
	Ag	Al	As	B	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Li	Mn	Ni	Pb	Sr	Ti	Zn
	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g
08AF484	0,097	919,74	2,336	0,367	310,12	0,256	3,057	10,880	0,297	5,80	0,15	735,95	4,14	249,34	4,03	0,065	222,6916
08AF487	0,035	557,12	1,829	1,692	222,09	0,681	0,231	3,480	0,192	0,15	0,30	199,00	2,46	56,16	10,55	0,467	21,17
08AF498	0,004	23,47	0,429	0,487	152,06	0,021	0,653	0,374	<0,058	0,09	0,10	503,50	0,14	55,95	2,86	0,392	71,96
08AJ611	0,267	571,44	6,514	0,450	395,41	0,209	2,233	6,656	0,145	0,37	0,08	616,58	1,47	228,88	6,58	0,179	164,25
08AJ614	0,387	764,66	4,288	0,779	381,39	0,224	2,930	7,845	0,242	1,88	0,13	669,00	3,37	395,93	11,05	0,548	265,21
08AJ627	1,060	12,90	0,166	0,098	233,03	0,011	88,671	4,800	<0,055	11,18	<0,06	232,74	1,41	1171,50	2,76	<0,029	11358,38
08AJ628	0,007	9,54	0,289	0,123	141,06	0,006	25,088	4,524	<0,057	0,03	<0,06	146,18	0,92	508,49	8,25	0,063	1575,58
08AJ637	0,047	36,39	1,422	0,474	155,58	0,029	2,978	4,286	<0,060	0,41	0,09	555,39	1,00	58,03	3,01	0,066	412,28
08AJ642	0,164	868,25	2,461	1,051	267,09	0,166	1,686	6,787	0,332	4,94	0,24	323,66	1,76	279,44	8,32	0,126	215,65
08AJ650	0,023	1093,45	1,369	0,649	169,78	0,166	1,633	9,518	0,421	1,87	0,22	509,36	2,86	66,18	13,33	0,168	142,95
08AJ654	0,019	15,60	3,879	10,711	145,27	0,005	8,498	2,064	<0,062	1,15	0,13	641,98	0,55	9,84	14,75	0,209	755,87
08AJ660	0,059	39,34	1,774	14,010	147,52	0,010	5,713	3,753	<0,060	5,55	0,13	783,77	0,96	5,07	22,51	0,245	552,16
08AJ669	0,019	10,66	1,216	0,740	107,63	0,007	3,663	1,177	<0,058	0,34	0,08	349,84	0,66	22,78	4,58	0,083	482,21
08AJ678	0,033																

Saint-Laurent-le-Minier (30). Contribution à l'IEM, spéciation chimique et caractérisation isotopique du plomb

Echantillon	Extraction 4 : Métaux et autres éléments associés à la matière organique oxydable et sulfures (extraction à H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> puis acétate d'ammonium)																
	Ag	Al	As	B	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Li	Mn	Ni	Pb	Sr	Ti	Zn
	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g
08AF484	0,776	1336,72	2,341	0,301	262,73	0,133	0,455	0,477	2,671	41,43	0,22	27,06	2,50	355,00	3,02	0,79	110,61
08AF487	0,321	773,74	2,386	0,326	390,09	0,306	0,061	0,555	1,276	1,13	0,71	23,89	2,42	97,17	13,36	1,34	5,62
08AF498	0,804	398,07	2,954	0,637	373,61	0,427	0,487	2,066	1,210	7,65	0,19	61,78	1,43	1054,41	6,39	<0,01	127,69
08AJ611	4,820	850,97	5,052	0,130	555,70	0,228	0,591	0,621	1,726	8,42	0,21	27,45	1,37	316,88	10,14	0,45	101,36
08AJ614	3,706	660,06	2,074	0,405	662,01	0,229	1,010	0,612	0,944	6,75	0,31	48,17	2,18	376,22	13,29	3,95	162,01
08AJ627	<0,01	1656,64	31,387	0,363	279,78	0,228	99,047	1,106	5,106	131,14	0,23	54,34	6,04	3742,03	12,12	<0,01	24040,89
08AJ628	<0,01	804,01	14,590	0,336	92,40	0,111	81,879	2,055	1,451	22,11	0,26	83,14	3,27	8652,45	24,11	<0,01	13146,69
08AJ637	0,337	1147,46	5,980	0,490	232,27	0,331	1,031	1,496	2,084	36,80	0,32	67,46	3,07	990,83	6,47	0,05	407,14
08AJ642	1,290	861,22	1,750	0,447	396,02	0,074	0,359	0,412	1,673	36,86	0,21	14,12	1,46	274,50	9,15	3,66	85,60
08AJ650	0,191	1458,04	1,416	0,330	121,81	0,078	0,231	0,784	3,344	37,83	0,25	25,49	2,53	140,47	3,17	1,75	54,41
08AJ654	<0,01	741,50	3,350	1,360	267,75	0,172	1,453	2,899	3,200	95,78	0,30	137,38	3,05	658,59	12,85	<0,01	756,66
08AJ660	<0,01	1228,18	2,649	2,753	385,81	0,210	3,383	3,142	4,915	394,58	0,24	150,88	3,84	609,84	16,55	0,10	585,32
08AJ669	<0,01	547,11	5,773	0,541	161,14	0,183	2,773	3,722	6,628	44,73	0,32	155,13	4,60	841,06	16,43	<0,01	892,11
08AJ678	<0,01	1197,14	1,789	0,075	34,11	0,093	0,059	0,755	1,750	5,57	<0,07	40,76	1,08	28,02	1,20	21,20	12,34
08AJ683	<0,01	393,34	2,231	1,233	253,24	0,332	0,575	0,948	1,211	5,29	0,45	105,70	1,18	150,04	18,44	<0,01	98,52
08AL675	9,788	512,69	8,767	-0,041	41,46	0,127	0,086	0,331	1,322	7,15	0,12	8,23	0,56	8949,92	1,10	4,84	16,32
08AL680	<0,01	851,46	12,172	3,135	153,38	0,141	26,067	0,878	2,486	18,06	0,35	77,00	1,79	3614,19	21,59	<0,01	7220,21
08AL684	<0,01	1190,42	0,963	0,170	11,08	0,069	0,028	0,282	2,476	4,52	0,09	24,52	0,96	11,60	0,41	2,61	4,20
08AL695	<0,01	479,64	11,609	1,056	90,04	0,117	15,228	0,452	4,708	16,38	0,34	69,50	0,97	2545,79	18,60	<0,01	3163,69
08AL701	<0,01	280,55	13,369	0,674	39,28	0,103	67,009	1,262	1,506	27,29	0,42	195,75	8,44	3638,82	25,60	<0,01	9028,97
08AL708	0,093	1278,38	1,341	0,165	130,30	0,084	0,318	0,716	1,069	0,95	0,08	26,99	0,83	28,66	1,24	35,68	69,27
08AL713	0,003	1213,41	23,353	0,344	34,41	0,084	208,046	1,306	1,735	48,67	0,36	34,21	2,58	3627,18	3,91	0,75	22430,78
08AL714	0,310	1486,13	9,439	0,631	137,31	0,134	30,842	1,556	2,646	19,7294	0,26	89,47	2,75	2542,62	4,50	0,86	4734,87

Echantillon	Extraction 5 : Métaux et éléments chimiques présents dans la matrice résiduelle (non extraits)																
	Ag	Al	As	B	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Ce	Co	Cr	Cu	Fe	K	La	Li
	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g
08AF484	<0,3	28697	41,65	59,63	3088,8	<3,0	<14,4	<10270	<2,8	46,71	9,3	63,92	69,20	11560	11930	<29	35,93
08AF487	<0,4	39965	36,62	122,87	7055,2	3,7	<18,3	<13100	<3,7	22,94	10,1	74,30	22,00	13476	34274	<37	53,21
08AF498	<0,3	18598	45,56	84,78	7051,6	<3,0	<13,9	<9940	<2,8	<13,9	<6,9	41,05	19,42	9005	10400	<28	32,01
08AJ611	1,00	22083	216,22	103,47	17222,8	<3,5	<17,8	<12690	<3,5	22,21	<7	47,94	27,43	20190	12535	<36	44,41
08AJ614	<0,4	32711	76,86	123,58	5016,1	<4,2	<21,1	<15000	<4,2	45,44	<11	68,68	31,61	17370	20617	<42	48,61
08AJ627	122,25	37811	1557,62	64,67	32391,1	<3,8	<18,0	<13200	32,1	23,51	<10	121,26	191,72	48341	9758	39	47,96
08AJ628	77,13	21022	254,27	68,26	4200,1	<2,1	<10,0	<7570	12,1	<10,6	5,3	56,67	24,21	10375	9235	<21	19,07
08AJ637	<0,3	27418	61,02	72,57	6408,1	<3,0	<15,1	<10810	<3,0	24,21	9,8	66,56	56,38	12436	12876	<30	40,10
08AJ642	<0,3	30958	38,06	76,16	3187,1	<3,0	<18,0	<10580	<3,0	35,55	<7	69,60	49,18	10620	14450	<30	32,59
08AJ650	<0,3	36478	<30	53,17	1039,0	<3,0	<14,9	<10650	<2,9	50,69	13,4	81,22	52,47	16946	12686	32	41,00
08AJ654	<0,2	17518	51,72	57,47	7571,4	<2,0	<9,8	<7010	<1,9	<10	6,4	47,07	33,24	8577	6719	<20	21,58
08AJ660	<0,2	17818	60,34	64,65	7908,0	<2,0	<9,7	<6980	<1,9	14,64	6,8	60,50	63,61	9219	7294	<20	20,50
08AJ669	<0,2	20411	112,77	70,41	5227,1	<2,3	<11,7	<8350	2,9	21,04	8,7	57,81	41,73	10833	9218	<23	25,71
08AJ678	<0,4	36126	<36	48,86	422,1	<3,6	<17,9	<12750	<3,5	38,38	10,7	84,78	39,21	15296	12597	<36	34,81
08AJ683	<0,3	29037	56,04	97,00	6988,9	<2,9	<14,5	<10390	<2,9	<14,5	7,3	65,40	21,77	13978	14177	<29	47,96
08AL675	9,61	29835	110,55	74,01	313,5	<3,6	<18,2	<12990	<3,6	25,46	<9	61,82	73,57	11449	19251	<36	30,92
08AL680	1,94	8760	585,57	25,13	9805,6	<2,3	<11,3	47748	10,1	<11,4	<6	60,51	9,61	20169	2607	<23	<11,4
08AL684	<0,4	36007	<37	48,14	359,1	<3,7	<18,3	<13080	<3,6	34,79	9,15	83,27	34,73	16328	12320	<37	38,45
08AL695	22,36	14599	485,70	42,39	10527,4	<2,3	<11,3	47159	13,6	<11,4	<7	76,20	8,45	20689	4014	<23	17,63
08AL701	46,91	6310	472,72	22,99	27194,9	<2,1	<10,3	35992	112,9	<10,6	<5	42,40	20,46	11123	2200	<21	<10,6
08AL708	<0,3	31273	<32	48,86	1542,5	<3,2	<15,9	<11340	<3,2	40,47	<8	59,50	12,68	9158	11858	<32	26,19
08AL713	56,85	26226	366,92	98,44	11378,9	<2,7	<12,2	<9700	18,7	33,28	<7	54,99	40,19	11876	12404	<27	51,61
08AL714	17,14	20333	84,00	36,64	9856,3	<2,4	<11,9	<8700	4,6	<12,2	7,92	43,91	14,48	14297	6838	<24	14,03

Echantillon	Extraction 5 : Métaux et éléments chimiques présents dans la matrice résiduelle (non extraits)																	
	Mg	Mn	Mo	Nb	Ni	P	Pb	Sb	Si	Sn	Sr	Ti	V	W	Y	Zn	Zr	
	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	
08AF484	<8670	110,9	<7	<29	32,30	502,5	288,84	34,49	184738	<14,4	98,4	4005	1,22	59,64	<14,4	<28,7	622,4	171,02
08AF487	<11060	<141	<9	<37	21,99	241,2	97,91	<18	224294	<18,3	342,2	3684	1,47	61,47	<18,3	<36,7	135,7	98,44
08AF498	<8390	<107	<7	<28	15,99	216,1	277,63	20,18	217315	<13,9	250,5	1960	1,81	20,18	<13,9	<27,8	692,8	99,16
08AJ611	<10710	<137	<36	<22	19,55	1081,5	1188,90	52,40	213383	<17,8	773,6	2608	2,31	40,86	<17,8	<35,5	1558,1	41,68
08AJ614	<12740	<163	<11	<42	25,33	915,3	575,20	47,56	296394	<21,1	595,0	3927	2,11	57,07	<21,1	<42,3	1482,7	75,45
08AJ627	<11340	<145	<9	<38	46,03	897,3	4465,91	1623,98	130547	<18,8	1156,6	4114	49,84	169,26	<18,8	<37,6	24365,9	114,25
08AJ628	7987	<82	<5	<21	17,46	351,4	819,10	126,08	115395	<10,6	431,2	2286	10,07	41,32	<10,6	<21,2	3251,6	103,47
08AJ637	9125	116,5	<8	<30	25,69	429,9	323,23	37,07	206538	<15,1	189,1	3628	6,13	49,18	<15,1	<30,3	935,7	159,52
08AJ642	<8,93	<115	<7	<30	22,20	382,2	429,92	15,55	204620	<14,8	122,2	4173	1,04	68,14	<14,8	<29,6	533,7	174,61
08AJ650	11239	230,6	<8	<30	39,48	386,1	80,31	<14,9	194092	<14,9	91,7	4468	1,34	67,84	<14,9	<29,8	288,6	132,22
08AJ654	<5910	75,1	<5	<20	15,68	625,7	368,17	<9,8	134358	28,0	157,5	2587	1,23	26,00	<9,8	<19,6	579,4	158,81
08AJ660	<5890	74,5	<5	<20	40,00	819,7	431,64	10,74	129381	40,5	177,7	2545	1,17	30,27	<9,8	<19,5	594,3	85,51
08AJ669	8459	89,3	<6	<23	22,76	610,0	381,57	46,76	148888	<11,7	275,3	2837						



**Centre scientifique et technique**  
**Service environnement industriel et procédés innovants**  
3, avenue Claude-Guillemain  
BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34