

## Utilisation des isotopes stables pour la détermination de l'origine (géogène ou industrielle) du plomb

*J. Lévêque, S. Philippe, D. Baize, F. Monna, U. Haack*

Depuis la fin du Néolithique, c'est avec le développement progressif des sociétés humaines que le cycle géochimique du plomb se modifie dans la biosphère. Ce métal peut être qualifié de métal « anthropique » dans la mesure où, dès la période romaine, sa présence est mise en évidence dans les environnements naturels de l'hémisphère Nord (Rosman *et al.*, 1993 ; Shotyk *et al.*, 1996 ; Dunlap *et al.*, 1999). Avec l'exploitation minière et métallurgique et l'utilisation plus récente des combustibles fossiles (XIX<sup>e</sup> siècle), cet élément s'est considérablement disséminé dans les environnements superficiels terrestres et marins (Murozumi *et al.*, 1969 ; Shirahata *et al.*, 1980).

Le flux prédominant du plomb anthropique est d'origine atmosphérique (Flegal *et al.*, 1986 ; Boyle *et al.*, 1986). C'est seulement dans les années 80 que l'on observe les premiers signes de décroissance des émissions en plomb dans l'atmosphère et c'est uniquement vers les années 90 que les concentrations atmosphériques mesurées commencent sérieusement à se réduire.

L'impact ou les traces d'une pollution anthropique par le plomb sur un écosystème donné (végétaux, sols, eaux superficielles, sédiments...) peuvent être difficiles à quantifier par la seule mesure des concentrations. D'autre part, il est souvent impossible d'estimer les différentes sources potentielles de contamination (industries, combustibles, apports atmosphériques naturels...), chacune amenant une contribution plus ou moins grande, cumulée sur le système récepteur. Pour contourner ce problème, de nombreux auteurs ont utilisé le traçage à l'aide des isotopes du plomb initié par Patterson (1965).

### Le plomb et autres polluants métalliques dans les sols

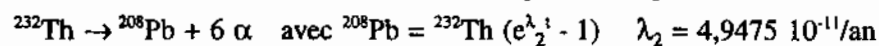
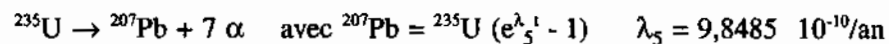
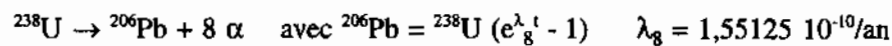
En fonction des influences climatiques régionales, la distribution et la dynamique des cations métalliques dans les sols sont contrôlées localement par la nature du substratum géologique et de la pédogenèse (Baize, 1997). Les

facteurs climatiques interviennent aussi dans la répartition des micropolluants métalliques lorsque ceux-ci ont une origine essentiellement atmosphérique, dans le cas de sols localisés à proximité ou au cœur de sites industriels et/ou urbains. Enfin, pour les sols de culture, le flux des apports anthropiques (amendements organiques, épandages de déchets) devient le facteur prédominant pour la distribution des éléments traces métalliques dans les horizons de surface.

Dans le cas particulier du plomb, deux mécanismes principaux sont actuellement proposés pour expliquer la capacité d'accumulation des sols vis-à-vis de cet élément ; il s'agit soit d'un processus de recyclage biogéochimique du plomb par la végétation *via* la rhizosphère et la production de litière (Guillet *et al.*, 1980 ; Trüby et Zöttl, 1990), soit d'un mécanisme de complexation, dès la surface des apports atmosphériques anthropiques par la matière organique du sol (Heinrichs et Mayer, 1980 ; Priesack *et al.*, 1991 ; Matschullat *et al.*, 1994).

## La méthode isotopique plomb-plomb

Composé de quatre isotopes stables :  $^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  et  $^{208}\text{Pb}$ , le plomb possède des caractéristiques uniques, particulièrement adaptées aux études géochimiques. Le premier de ces isotopes ( $^{204}\text{Pb}$ ), n'est pas radiogénique, c'est-à-dire qu'il n'est pas issu de la désintégration d'un isotope radioactif. Son abondance absolue est donc restée identique depuis la formation de la Terre. Les trois autres isotopes ( $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  et  $^{208}\text{Pb}$ ) sont produits de façon continue au cours du temps par la désintégration d'isotopes radioactifs (respectivement  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  et  $^{232}\text{Th}$ ). Cette production est contrôlée par les lois de désintégration suivantes :



Les abondances isotopiques du plomb sont généralement exprimées par rapport à l'isotope stable  $^{204}\text{Pb}$  :  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  et  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ . Ces trois rapports définissent une signature isotopique caractéristique et sensible, à la fois à l'âge et aux rapports U/Th-Pb de la source-réservoir. Dans les études environnementales, on utilise plutôt les couples  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  -  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  en raison d'une plus grande précision analytique, obtenue notamment à l'ICP-MS. Ces rapports isotopiques, même s'ils ne prennent pas en compte l'isotope de référence  $^{204}\text{Pb}$ , présentent également des variations significatives, en raison des différences entre les constantes de désintégration des isotopes pères,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  et  $^{232}\text{Th}$ .

Piégé dans les gisements métallifères sous diverses formes minérales, généralement sulfurées (galène, bournonite...), le plomb est isolé de l'uranium et du thorium des roches sources des métaux ; sa signature est donc

« mémorisée » ou « gelée », c'est-à-dire qu'elle n'évolue plus après la cristallisation des minéraux qui le renferment. En règle générale, les rapports isotopiques du plomb les moins radiogéniques sont mesurés dans les gisements anciens, protérozoïques et archéens. Inversement, dans les gisements plus jeunes, comme c'est souvent le cas en Europe, l'uranium et le thorium ont eu le temps de produire une plus grande quantité de plomb radiogénique dans les roches sources, et cela jusqu'à la ségrégation de la minéralisation. Enfin, si les signatures isotopiques du plomb des gisements métalliques varient, en fonction de l'histoire et des rapports U/Th-Pb des roches sources des minéralisations, cette variabilité s'organise aussi sur les surfaces continentales autour de provinces géologiques reflétant l'évolution géodynamique particulière de chaque continent, ou segment crustal (Marcoux, 1986).

En Europe de l'Ouest, et plus particulièrement en France, l'exploitation des gisements de Pb a considérablement diminué depuis plus d'un demi-siècle, en raison de la faible taille et des coûts d'exploitation de ces gisements. Le plomb, comme l'ensemble des autres éléments métalliques utilisés par nos industries, ne provient donc plus des sources européennes. Il est aujourd'hui importé et provient essentiellement de vastes gisements précambriens (âges compris entre 3,8 et 0,6 milliards d'années), caractérisés par des signatures isotopiques bien moins radiogéniques que celles du plomb naturellement présent dans les roches et les sols. On peut donc différencier par l'outil isotopique le plomb anthropique (importé) du plomb géogène local. En fait, il a même été démontré en Europe de l'Ouest que le plomb anthropique provient de deux sources majeures : le plomb ajouté comme anti-détonant dans les essences et celui plus généralement utilisé par l'industrie (Monna *et al.*, 1997 ; Véron *et al.*, 1999). Les différences des abondances isotopiques effectivement observées dans ces deux sous-groupes dérivent essentiellement de l'origine des importations (Monna *et al.*, 1997).

## Mobilité du plomb dans les sols, premières approches par la géochimie isotopique

Les analyses des abondances isotopiques du plomb dans les sols concernent généralement les horizons superficiels (Bacon *et al.*, 1996 ; Erel *et al.*, 1990, Erel et Patterson, 1994 ; Walraven *et al.* 1997 ; Harlavan *et al.*, 1998 ; Gäbler *et al.*, 1999), car il est généralement admis que les premiers centimètres d'un sol constituent le lieu d'accumulation privilégié des métaux traces d'origine atmosphérique. Ces derniers ne migrent que peu ou pas en profondeur, en raison de la stabilité des complexes réalisés avec la matière organique ou de la présence d'oxydes métalliques. Les études de Miller et Friedland (1994) suggèrent cependant que les temps de résidence du plomb dans certains sols forestiers nord-américains sont plus courts (17-80 ans) qu'on ne le supposait auparavant (150-500 ans).

Les travaux d'Erel, basés sur la mesure isotopique du plomb en fonction de la profondeur, ont permis de confirmer sa mobilité dans les sols. Ainsi, 20 % du plomb mesuré dans les eaux interstitielles d'un sol de prairie nord-américain et dans les eaux de la nappe phréatique sous-jacente présenterait une origine anthropique (Erel et Patterson, 1994). De même, sur la base des variations de la signature isotopique du plomb de pollution au cours du temps et des mesures isotopiques dans les différents horizons pédologiques, il a pu être calculé pour des sols israéliens des vitesses de migration verticale de l'ordre de 0,5 cm par an (Erel *et al.*, 1997).

Enfin, une baisse générale des teneurs en plomb, observée pour certains sols forestiers nord-américains (Herrick et Friedland, 1990), vient confirmer l'observation par certains auteurs d'une mobilité relative de cet élément. Cette baisse est consécutive à la chute de la consommation globale en plomb dans les pays industrialisés. Elle est contemporaine de l'apparition des carburants « sans plomb » et des mesures environnementales restrictives concernant les rejets atmosphériques. Ce phénomène est également décrit par Bonneau *et al.* (2000) sur un sol forestier acide des Vosges. Toutefois, l'analyse des différents horizons montre que cette baisse n'affecte que l'horizon organique supérieur, l'horizon OL.

Ce rapide aperçu bibliographique souligne tout le potentiel et l'intérêt de l'application des isotopes du plomb au suivi de ce polluant métallique dans les sols, ainsi que des éléments qui lui sont géochimiquement proches (As, Cd, Sb, Se, Sn) (Salomons et Förstner, 1984). Pour compléter cette présentation, deux cas de contamination par les éléments traces métalliques en milieu forestier vont être développés : une pollution d'origine anthropique affectant les sols forestiers du parc naturel du Harz en ex-République fédérale d'Allemagne, ainsi qu'une contamination naturelle diffuse dans la forêt de Belle Verne localisée sur les formations silicifiées du Morvan (France).

## **Le Harz, en Allemagne : un exemple de pollution d'origine minière**

Le parc naturel du Harz est une région de moyenne montagne (altitude moyenne de 900 m ; Brocken 1 142 m d'altitude), bien qu'il présente les reliefs les plus élevés de l'Allemagne septentrionale. Il se trouve sous l'influence directe de l'espace scandinave (mer du Nord – mer Baltique). Le climat, froid et relativement humide (température moyenne et pluviosité annuelles de 4,6 °C et 1500 mm respectivement), permet le développement de sols bruns acides, pauvres en nutriments, issus de roches cristallines majoritaires.

Cette région est aussi, malheureusement, un exemple marquant des conséquences des pluies acides sur le couvert forestier. Au début des années 70, le déclin rapide de la forêt débute avec une acidification marquée des sols qui affecte l'ensemble du réseau hydrographique forestier. D'importantes accu-

mulations en éléments traces métalliques (Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Co, Ni) sont donc observées en surface dans les différents compartiments de l'écosystème, jusque dans les sédiments du lac de barrage de Söse (Matschullat *et al.*, 1994). Heinrichs (1993) calcule que la quantité de plomb émise dans l'atmosphère pour la seule RFA se situe autour de 10 000 t/an pour la période 1970-75, puis est progressivement ramenée à 2 000 t/an au début des années 90. Plus de 75 % de ce plomb proviendrait de l'essence automobile. Ces sources modernes ont donc été considérées comme les principaux responsables de la contamination enregistrée dans le Harz, c'est-à-dire une origine allochtone. Or, comme l'attestent les études archéologiques (Brockner, 1992), la zone a aussi été le siège d'une activité minière intense depuis le début du Moyen-Âge. Au XV<sup>e</sup> siècle, ces gisements sont exploités pour l'argent, le cuivre, le fer, l'or et la barytine. Le plomb extrait de ce district minier atteint plus de 2,6 millions de tonnes. Ces exploitations minières anciennes pourraient donc expliquer en partie les accumulations métalliques observées dans les sols.

Enfin, comme dans beaucoup de gisements sulfurés, les compositions isotopiques du plomb des gisements du Harz sont particulières ; elles se distribuent selon deux groupes distincts et très homogènes : un premier groupe (R) se caractérise par des rapports isotopiques  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  et  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  de  $1,169 \pm 0,004$  et de  $2,091 \pm 0,006$  respectivement. Le second groupe (H) présente quant à lui une signature plus radiogénique :  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  de  $1,181 \pm 0,004$  et  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  de  $2,082 \pm 0,008$  (Lévêque et Haack, 1993).

## Les sols étudiés

Au sud de la ville de Goslar (Basse-Saxe) dans le parc naturel du Harz, deux sites D et Ts ont été sélectionnés dans la forêt qui surplombe le village de Riefensbeek, près du lac de barrage de Söse. D'altitudes assez proches (environ 600 m), ces deux sites sont localisés sur le versant exposé aux vents dominants. Ils diffèrent par leur substratum géologique : diabases pour le site D et schistes argileux pour le site Ts. Tous deux sont occupés par une forêt de sapins, âgée de 118 ans dans le premier cas et de 19 ans seulement dans le second.

Dans les deux cas, les sols sont de type brun acide, mais le site D présente des tendances faiblement podzoliques. L'horizon humifère Ah, peu épais (5 à 10 cm), est sensiblement plus riche en carbone en D (3,9 %) qu'en Ts (2,4 %). Les sols sont de teinte générale brun rougeâtre et présentent, sur environ 30 cm d'épaisseur un horizon de transition AS de couleur plus claire, très riche en racines, puis un horizon d'altération S, épais et de texture limoneuse à argilo-limoneuse. Ce dernier, de couleur jaune-rougeâtre est relativement homogène dans le site D, où il présente une transition graduelle vers la roche-mère, située à environ 85 cm. Il est en revanche plus rouge et plus épais dans le site Ts, où se succèdent quatre couches nettement distinctes jusqu'à la transition avec la roche-mère, vers 175 cm.

Les deux sites présentent des profils de concentration en plomb total relativement similaires (fig. 22.1a, b), caractérisés par une accumulation importante du plomb dans la litière (730 – 780 mg/kg) et l'horizon Ah très humifère (180 – 92 mg/kg). Ces concentrations décroissent rapidement avec la profondeur, jusqu'à des valeurs caractéristiques de la roche-mère (7 – 9 mg/kg). Les profils les plus proches de ceux du plomb sont ceux des carbone organique et du soufre (fig. 22.1a, b et tabl. 22.1a, b). Toutefois, ce dernier élément, bien qu'il soit abondant en surface comme le plomb, voit sa concentration décroître beaucoup plus lentement avec la profondeur.

### Les compositions isotopiques du plomb

En surface, les valeurs isotopiques obtenues dans les deux litières D et Ts (fig. 22.2) sont très différentes de celles du plomb tétraéthyl ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 1.10$ ), et de celles mesurées récemment dans les émissions industrielles en Allemagne ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 1.16$ ) (Hamester *et al.*, 1994). Il est très probable qu'il s'agisse d'un plomb local d'origine minière car les signatures correspondent à celles définies sur les gisements du Harz, le premier groupe R pour le site D et un mélange entre les deux groupes R et H pour le site Ts. Pour

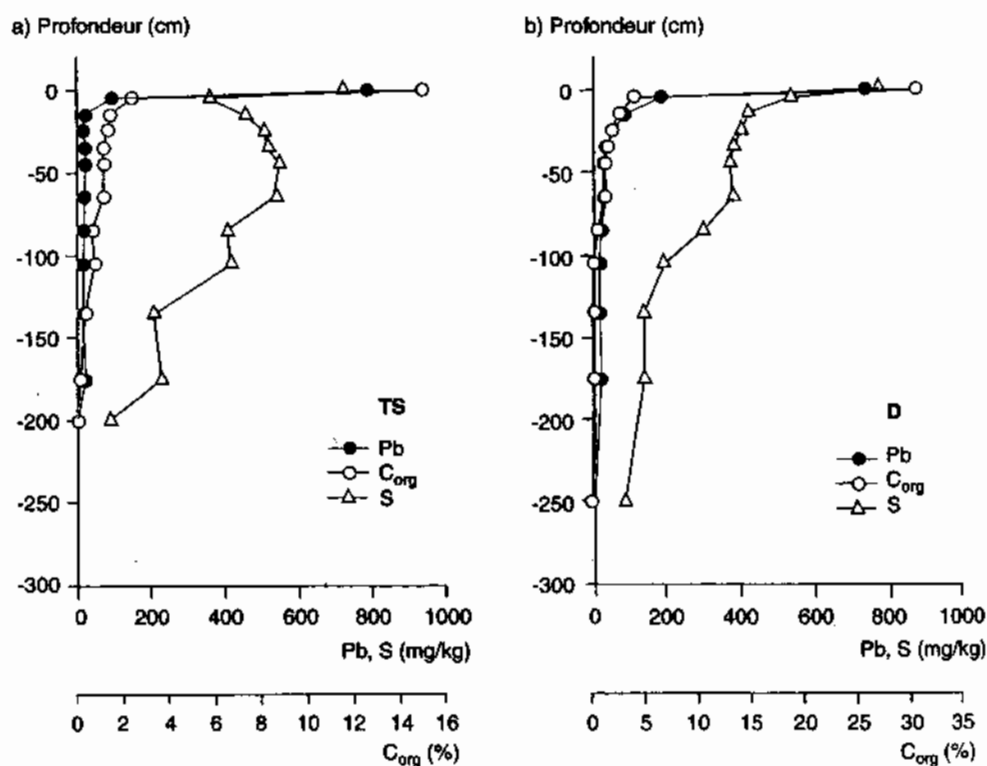


Figure 22.1a et b. Monts du Harz, variations des teneurs en carbone organique (%), plomb et soufre (mg/kg) mesurées dans le solum TS (1a) et D(1b) ; teneurs mesurées par H. Heinrichs (université de Göttingen).

la suite et par souci de simplification, seuls les rapports  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  seront discutés car les rapports  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  évoluent simplement de façon inverse.

Pour les solums D et Ts (fig. 22.3), on assiste à une augmentation des rapports  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  depuis la surface (Ts : ~1.17, D : ~1.18) où l'influence anthropique se fait sentir, vers la base qui représente la roche-mère (Ts : ~1.22, D : ~1.225). Trois zones sont distinguées :

- augmentation progressive jusqu'à 30 cm ;
- palier de stabilisation du rapport  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  de 30 cm à 1 m ;
- nouveau palier plus radiogénique de 1 m jusqu'à la base du solum.

La première zone correspond à une pénétration du plomb anthropique dans le sol, probablement associée au carbone, qui s'exprime par un mélange progressif avec un plomb issu de la roche-mère. Dans ces horizons, le plomb

Tableau 22.1. Monts du Harz, teneurs en silice ( $\text{SiO}_2$ ), aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), soufre, carbone organique, plomb et abondances isotopiques des échantillons prélevés sur le site D (1a) et le site Ts (1b).

profondeur (cm)	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	Pb (mg/kg)	$\text{SiO}_2$ (%)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (%)	C org (%)	S (mg/kg)
• Site D							
litière	1,1700	2,0923	730,0	26,4	4,9	30,5	77
- 5	1,1798	2,0826	180,0	62,0	12,0	3,9	53
- 15	1,1843	2,0795	8,2	63,7	12,8	2,6	42
- 25	1,1945	2,0718	4,9	64,5	13,2	1,9	40
- 35	1,2065	2,0559	3,4	65,3	13,4	1,4	38
- 45	1,2086	2,0613	2,9	64,2	13,6	1,2	37
- 65	1,2076	2,0564	2,7	64,5	13,6	1,2	38
- 85	1,2081	2,0532	2,1	55,7	16,6	0,5	30
- 105	1,2243	2,0317	1,5	51,2	18,5	0,1	19
- 135	1,2689	1,9746	1,5	48,7	19,2	0,1	14
- 175	1,2247	2,0337	1,8	46,8	20,9	0,2	14
• Site TS							
litière	1,1766	2,0841	780	42,8	11,0	14,9	720
- 5	1,1831	2,0805	92	59,2	16,0	2,4	360
- 15	1,1962	2,0703	22	60,6	16,1	1,5	460
- 25	1,2124	2,0644	17	61,2	16,1	1,4	510
- 35	1,2042	2,0671	20	61,5	16,1	1,2	520
- 45	1,2042	2,0662	22	61,8	16,1	1,2	550
- 65	1,2030	2,0689	19	61,9	15,9	1,2	540
- 85	1,2214	2,0497	15	62,7	16,3	0,7	410
- 105	1,2192	2,0523	16	62,5	16,5	0,8	420
- 135	1,2208	2,0388	15	68,1	14,1	0,4	210
- 175	1,2138	2,0560	19	64,6	15,9	0,2	230

Nota : l'écart-type sur les rapports  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  et  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  représente respectivement 0,08 % et 0,1 % de la valeur donnée.

anthropique est prépondérant. La deuxième zone représente une zone de mobilité isotopiquement homogène ; elle correspond à la partie supérieure de l'horizon d'altération, ainsi qu'à la zone de plus grande densité racinaire. Cela pourrait être le résultat de cycles successifs de bioaccumulation dans les racines et de relargage lors de la sénescence racinaire d'un plomb de mélange (anthropique + endogène). En effet, un éventuel recyclage biologique du plomb présent dans les horizons sous-jacents, mis en évidence par certains auteurs (Guillet *et al.*, 1980), serait totalement masqué ici par la prédominance du plomb anthropique en surface. Les différences de signatures isotopiques observées dans les deux profils à partir de 30 cm s'expliquent par la nature des roches-mères des deux sites : diabase à D et schiste argileux à Ts (légèrement moins radiogénique). Ceci est confirmé par les signatures isotopiques du plomb dans la troisième zone, à partir de 1 m, attribuées aux roches-mères.

Ainsi, ces deux sites sur sol brun acide, exposés aux mêmes conditions climatiques et à une même pollution massive par des éléments métalliques, présen-

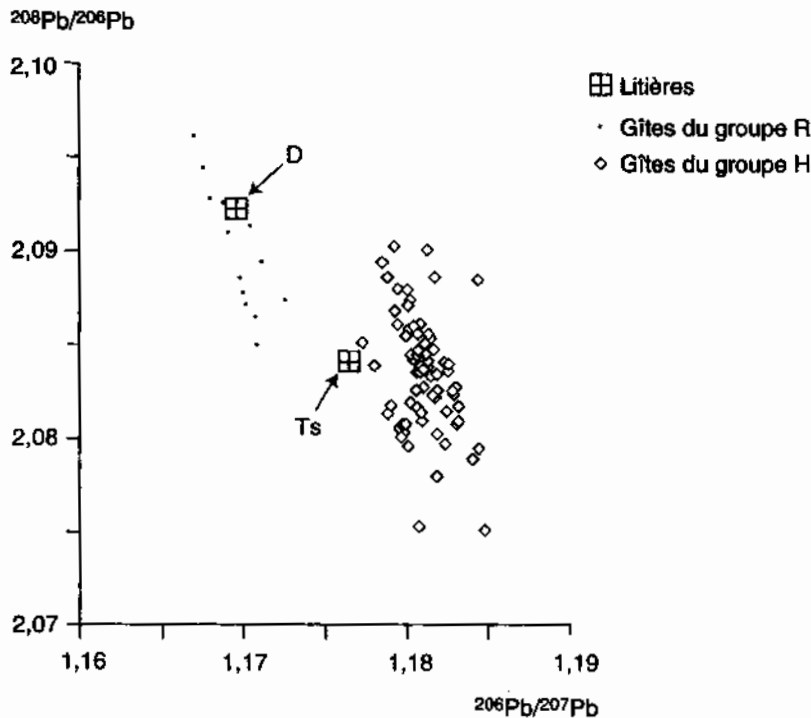


Figure 22.2. Monts du Harz, comparaison entre les rapports isotopiques du plomb uranogène ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ) et du plomb thorogène ( $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) mesurés dans la litière des solums D et Ts et ceux obtenus pour les gisements polymétalliques du Harz. Les deux principaux types de gisements métallifères dans les monts du Harz sont les gisements hydrothermaux-filoniens (Bad Grund, minéralisations de type H) et le gisement hydrothermal-exhalatif de Rammelsberg (minéralisations de type R). D'autres gîtes métallifères sont dispersés dans l'ensemble géologique du Harz ; ils constituent des gisements de taille beaucoup plus réduite. Ces derniers gîtes constituent du point de vue des isotopes du plomb des sous-types, peu ou pas différents des deux types H et R décrits précédemment (Lévêque et Haack, 1993).



tent pour le plomb une assez nette analogie dans les processus de redistribution géochimique, et ce malgré un substratum géologique différent. Si les teneurs en plomb total sont, depuis la surface, étroitement calquées sur celles du carbone organique (R de Spearman égal à 0,998,  $p < 0,001$  pour D, et égal à 0,832,  $p < 0,001$  pour Ts), c'est la distribution des teneurs en soufre qui semble associée à celle des rapports isotopiques (R de Spearman égal à -0,832,  $p < 0,001$  pour D, et égal à -0,55,  $p = 0,007$  pour Ts). La dynamique du soufre interviendrait donc aussi dans la distribution du plomb minier de pollution.

Sur un diagramme  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = f(\text{Pb})$ , les échantillons définissent une courbe hyperbolique (fig. 22.4a) correspondant à un mélange binaire dont l'équation s'écrit (Faure, 1986) :

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}}\right)_m \approx \frac{\text{Pb}_{FG} \left[ \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}}\right)_{FG} - \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}}\right)_{Anthr} \right]}{\text{Pb}_m} + \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}}\right)_{Anthr} \quad \text{eq. (1)}$$

avec m pour mélange, FG pour fond géochimique, et Anthr pour anthropique.  $\text{Pb}_{FG}$ ,  $\text{Pb}_m$  et  $\text{Pb}_{Anthr}$  représentent les concentrations en Pb pour chaque source ou mélange envisagé. Ce modèle de mélange hyperbolique peut s'exprimer

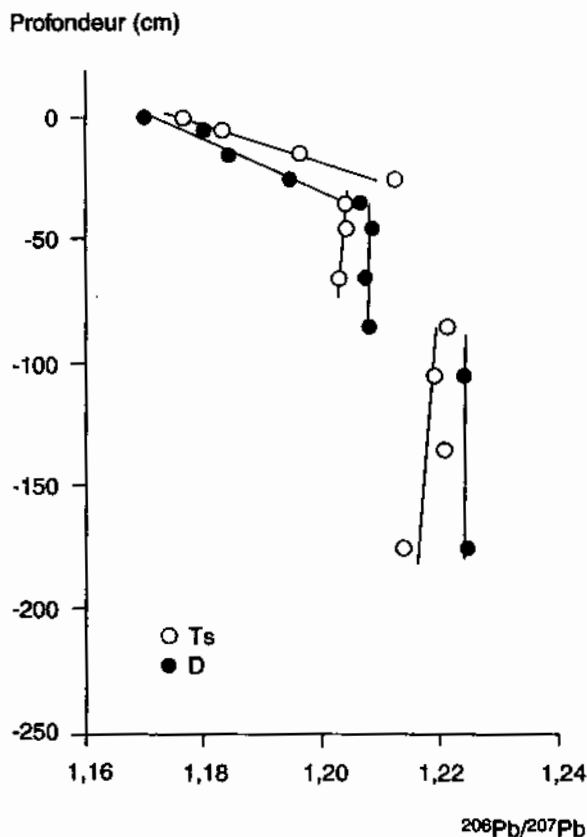


Figure 22.3. Monts du Harz, variations du rapport isotopique  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  mesuré dans les sols Ts et D.

de façon linéaire en examinant cette fois la fonction  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = f(1/\text{Pb})$  (fig. 22.4b). L'ordonnée à l'origine fournit la signature isotopique du contaminant. Dans les deux sites, un simple mélange binaire suffit à expliquer les variations. Le contaminant, présent non seulement dans la litière mais aussi dans le sol, est caractérisé par des rapports  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  compris entre 1,17 et 1,18 ; ceci correspond parfaitement avec les signatures des minéralisations du Harz. On peut remarquer que les compositions isotopiques du plomb sont plus sensibles que les concentrations en cet élément lorsque la contribution anthropique est faible. Lorsque le plomb anthropique domine, les rapports isotopiques du mélange tendent à devenir uniformes et les concentrations deviennent alors les meilleurs outils pour étudier la pollution.

## Un sol forestier du Morvan : exemple d'un substratum à fond géochimique anormalique en éléments traces métalliques

Sous forêt, lorsque les sols sont éloignés des influences anthropiques, ils reproduisent les variations du fond géochimique naturel et le comportement distinctif des métaux lors de la pédogenèse (Baize, 1997). Si le fond géochimique est particulièrement enrichi, qu'il s'agisse de filons, d'amas minéralisés ou d'une roche-mère naturellement riche en éléments métalliques, ces sols présentent ce que l'on pourrait appeler une « contamination » naturelle. Deux différences sont remarquables par rapport au cas précédent des Monts

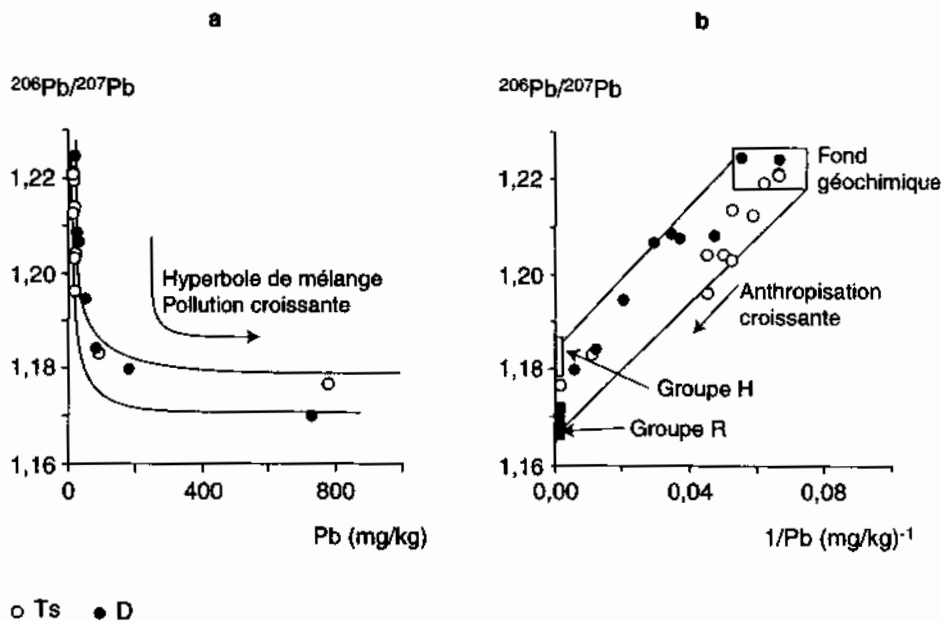


Figure 22.4a et b. Monts du Harz, hyperbole et droite de mélange (Pb minier et Pb géogène) obtenues pour les solums Ts et D.

du Harz : la contamination provient ici de la roche-mère, et elle est contemporaine de la formation du sol. Microfaune, microflore et végétation supérieure sont donc en quelque sorte « adaptées » à ce contexte géochimique particulier.

Le Morvan est un massif granitique, dont les altitudes varient entre 300 et 900 m. Les essences forestières prédominantes sont les feuillus de forêts froides (chênaies-hêtraies). Autour du Morvan granitique et cristallophyllien, des minéralisations stratiformes constituent des gîtes polymétalliques localisés à la base de la couverture mésozoïque transgressive sur le socle hercynien (Soule de Lafont et Leghu, 1980). Les paragenèses minérales principales à fluorine et barytine s'accompagnent de minéralisations secondaires (sulfures tels que galène, blende, pyrite et chalcopryrite) et d'une importante silicification des niveaux sédimentaires porteurs. Les sols qui se développent sur ces anomalies géochimiques présentent donc des concentrations élevées en plomb ; ils diffèrent des sols de la plate-forme sinémurienne (Lias) qui présentent des concentrations anormalement élevées pour tous les éléments traces métalliques (Baize et Chrétien, 1994).

Le bois de Belle Verne est une forêt de chênes et de hêtres en cours d'exploitation, située à 350 m d'altitude sur des lambeaux résiduels de roches liasiques silicifiées et minéralisées du Morvan nord. Sous la litière de l'année, on trouve une litière (notée OF) en cours de décomposition, d'une épaisseur de quelques millimètres, puis un horizon humifère (noté A1), peu épais (~ 3 cm) et de couleur grise. Ensuite viennent des horizons limono-sableux, de couleur beige rosé (horizon A2, A3 et E) qui surmontent à 85 cm de profondeur une altérite argilo-sableuse, rosée à grains blancs (horizon S-SC).

Les analyses de ces différents horizons sont reportées dans le tableau 22.2. Les teneurs en plomb sont relativement faibles dans l'horizon OF (45 mg/kg). Elles augmentent brusquement dans l'horizon A1 sous-jacent (145 mg/kg). Ensuite, on note une augmentation assez régulière pour atteindre plus de 200 mg/kg à la base du solum (fig. 22.5a). Le carbone organique décroît avec la profondeur (fig. 22.5a) comme dans la plupart des forêts tempérées. Plomb et carbone organique présentent des profils complètement contraires avec la profondeur, ce qui est tout à fait exceptionnel dans les sols des climats tempérés. À noter, enfin, que le pH de l'eau vaut 4,4 ou 4,5 sur l'ensemble du solum, sauf dans l'horizon de surface A1 où il atteint 4,9.

### Les compositions isotopiques du plomb

Le rapport  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  (fig. 22.5b) dans l'horizon OF est peu radiogénique : ~ 1,17 puis il augmente très rapidement dans les trois premiers centimètres pour atteindre ~ 1,20. Cependant, dans le cas présent, les rapports  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  (tabl. 22.2) permettent de différencier deux zones dans le sol : la première entre 3 et 30 cm avec des rapports  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  de ~ 2,058, la seconde de 60 cm jusqu'à 110 cm avec des rapports de  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  de ~ 2,056. À ce stade, il est important de signaler que ces différences sont significatives, la précision analytique se situant sur la quatrième décimale.

Pour expliquer de telles variations isotopiques, il est nécessaire de faire intervenir au moins deux sources. Une première source radiogénique, qui correspond au substratum minéralisé (Marcoux, 1986), et un apport atmosphérique, probablement anthropique, dont la signature a marqué la litière OF et influencé les tout premiers centimètres du sol (horizon A1). En effet, les apports atmosphériques anthropiques ne sont pas négligeables, même sur des sites très éloignés de toute source de contamination (sites industriels, urbains ou réseaux routiers à grand trafic) comme c'est le cas dans le Morvan. Des signatures comparables – ou moins radiogéniques – à celles mesurées dans la litière ont déjà été reportées pour des particules atmosphériques échantillonnées dans les années 90 dans les Cévennes, les Alpes et les Pyrénées (Grousset *et al.* 1994). Les concentrations observées dans l'horizon OF (~ 45 mg/kg) permettent d'envisager une contribution, même minoritaire, du plomb géogène lors de la reprise dans le cycle biogéochimique du sol (faibles flux sur de longues durées), et du plomb absorbé par les racines et retrouvé à la surface dans les feuilles et les débris des organes aériens des plantes. Quant à l'origine exacte du plomb exogène dans cet horizon, elle reste difficile à déterminer car il s'agit très probablement d'un mélange à l'échelle régionale qui fait intervenir à la fois le plomb émis par le trafic automobile ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 1,10$  depuis les années 80) et le plomb utilisé par l'industrie (incinérateurs urbains  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 1,14-1,16$ , industries métallurgiques ou fonderies). De plus, la situation se complique terriblement si l'on admet que les sols accumulent les apports sur de longues périodes ; les signatures isotopiques des

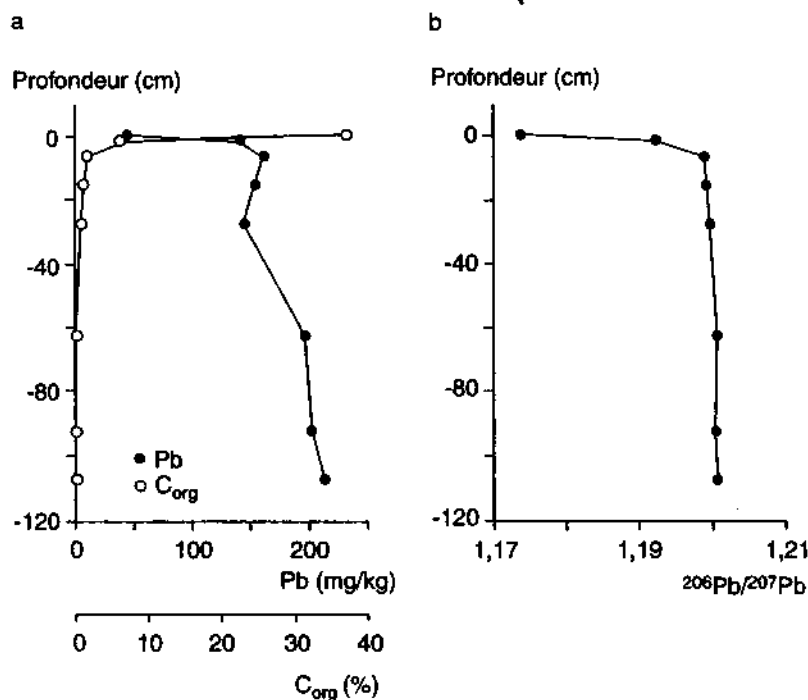


Figure 22.5a et b. Sohum Belle Verne, variations des teneurs en carbone organique (%), en plomb (mg/kg) et des rapports isotopiques du plomb uranogène ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ).

différentes sources anthropiques ont varié dans le passé selon les conditions économiques qui ont entraîné des changements dans la localisation des importations. Quoi qu'il en soit, on ne peut pas parler d'une réelle pollution de l'horizon OF puisque le fond géochimique naturel est nettement plus concentré (~ 200 mg/kg).

L'évolution des concentrations en plomb dans le sol s'explique par l'incorporation progressive de la matière organique dans les horizons pédologiques inférieurs. Comme nous l'avons vu, cette matière organique contient moins de plomb que le substratum ; par effet de dilution, les concentrations en plomb diminuent donc du bas vers le haut du solum. La « dilution » des horizons minéraux par la matière organique n'est qu'une explication partielle ; il faut aussi envisager un « appauvrissement » des horizons supérieurs en fer, zinc et plomb.

Sur la base des rapports  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  (tableau 22.2), une zone d'homogénéisation isotopique peut être aussi proposée entre 3 et 30 cm (A2, A3 et E), c'est-à-dire entre la surface (OF et A1) et la base du solum (S, SC). L'action de la rhizosphère ou le battement de la nappe affleurante dans le cas présent pourrait expliquer ce discret palier.

En conclusion, si les compositions isotopiques du plomb montrent que l'origine géogène domine sur presque tout le solum, la présence d'un plomb exogène d'origine atmosphérique est reconnue dans les deux horizons supérieurs (litière et horizon A). Son identification est ici impossible en l'absence de sources locales évidentes, contrairement à ce qui est observé dans le Harz.

Tableau 22.2. Forêt de Belle Verne, teneurs en carbone organique, fer, zinc, plomb et compositions isotopiques du plomb mesurées par TIMS.

Profondeur - horizon	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Fer (%)	C org. (%)
• Site Belle Verne						
- OF	1,1739	2,08372	45	110	0,34	37,35
0-3 cm - A1	1,1923	2,06429	142	113	1,42	6,33
3-10 cm - A2	1,1989	2,05819	163	106	1,66	1,70
10-20 cm - A3	1,1992	2,05861	155	107	1,67	1,21
25-30 cm - E	1,1997	2,05827	146	113	1,69	0,83
60-75 cm - S	1,2007	2,05604	198	204	2,90	0,20
85-100 cm - SC	1,2004	2,05688	203	448	4,92	0,16
105-110 cm - SC	1,2006	2,05610	214	383	4,39	0,16

Nota : l'écart-type sur les rapports  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  et  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  représente respectivement de 0,03 % et 0,04 % de la valeur donnée.

## Conclusion

Ces deux études montrent que l'analyse des simples teneurs en plomb dans un sol ne suffit généralement pas à appréhender la nature du polluant ou la complexité des processus de transfert.

### Sur la nature du polluant

Pour interpréter correctement un profil isotopique dans un sol, il est nécessaire de connaître au mieux le contexte géologique et gîtologique de la région étudiée. De même, une bonne connaissance *a priori* des sources anthropiques locales et de leur histoire est appréciable, si l'origine du polluant est recherchée. Dans la mesure où un émetteur important de plomb est connu et qu'il présente une signature bien spécifique, sa participation à la pollution d'un site pourra être estimée assez facilement. Cependant, dans un secteur ou dans une région, une activité minière a pu être intense puis disparaître. Ainsi dans le Harz, seule l'analyse isotopique a pu montrer clairement la cause de la pollution observée dans les sols et contredire l'hypothèse jusque-là proposée d'une contamination atmosphérique globale par l'activité industrielle de l'Europe du Nord.

Pour le sol du Morvan, la signature isotopique du plomb met en évidence la prépondérance du substratum minéralisé. La présence d'un plomb exogène atmosphérique est également observée, ce que la seule mesure des concentrations n'aurait en aucun cas décelé. Son origine est ambiguë en raison de la multiplicité des sources allochtones et de leur évolution isotopique dans le temps.

Les deux exemples présentés ici soulignent bien l'importance de la caractérisation du plomb naturel car cette contribution est souvent négligée face aux apports anthropiques.

### Sur la migration du plomb anthropique

Les sols du Harz constituent le cas le plus intéressant car une zone de mélange est observée jusqu'à 30 cm de profondeur. Elle correspond à une migration progressive du plomb anthropique. Au-delà et avant d'atteindre le substratum, on remarque une zone d'homogénéité isotopique qui pourrait s'expliquer par l'action remobilisatrice de l'activité racinaire. En considérant que l'activité minière a connu un essor au XIII<sup>e</sup> siècle, on calcule que le plomb a migré verticalement à la vitesse moyenne de 0,4 mm/an. Ces valeurs sont plus faibles que celles obtenues sur les sols israéliens pollués par l'activité automobile (0,5 cm/an, Erel *et al.* 1997) qui sont considérées comme des valeurs limites. Dans le cas de Belle Verne, le mélange a lieu dans les trois premiers centimètres. En l'absence d'informations sur l'histoire et l'origine des apports atmosphériques, il n'est pas possible de calculer une vitesse de migration. Cette migration pourrait être liée à une saturation des horizons superficiels, à des propriétés chimiques particulières du sol ou à la forme chimique sous laquelle le plomb est intégré à la litière. En effet, lorsqu'il est

introduit au sein de micro-particules ou adsorbé sur celles-ci, le plomb peut présenter une mobilité accrue. Enfin, l'appréhension des mécanismes d'homogénéisation ne peut-être complète sans l'analyse isotopique des systèmes biologiques tels que la végétation et sa rhizosphère, la biomasse microbienne. Pour le futur, l'outil isotopique rend possibles de telles études, d'autant qu'il est considérablement plus sensible que la mesure des concentrations quand la contribution de la source polluante est faible.

## Références bibliographiques

- Bacon J.R., Berrow M.L., Shand C.A., 1996. The use of isotopic composition in field studies of lead in upland Scottish soils (U.K.). *Chem. Geol.*, 124, 125-134.
- Baize D., Chrétien J., 1994. Les couvertures pédologiques de la plate-forme sinémurienne en Bourgogne. *Étude et gestion des sols*, 1, 2, 7-27.
- Baize D., 1997. *Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France)*, INRA Éditions, Paris, 408 p.
- Bonneau M., Belkacem S., Nys C., Ranger J., Gelhaye D., Lefrèvre Y., Humbert D.W., 2000. Évolution d'un sol forestier acide des Vosges sur une période de 10 ans. Observatoire de la qualité des sols du Donon. *Étude et gestion des sols*, 7, 2, 99-117.
- Boyle E.A., Chapnik S.D., Shen G.T., Bacon M., 1986. Temporal variability of lead in the western North Atlantic. *J. Geophys. Res.*, 91, 8573-8593.
- Brockner W., 1992. Frühe Buntmetallgewinnung in der Harzregion. In : *Berichte zur Denkmalpflege in Niedersachsen*. Veröff. des Niedersächsischen Landesverwaltungsamtes – Institut für Denkmalpflege., Heft 4/92, 151-153.
- Dunlap C., Steinnes E., Russel Flegel A., 1999. A synthesis of lead isotopes in two millennia of european air. *Earth Planet Sci. Lett.*, 167, 81-88.
- Erel Y., Patterson C.C., Scott M.J., Morgan J.J., 1990. Transport of industrial lead in snow through soil to stream water and groundwater. *Chem. Geol.*, 85, 383-392.
- Erel Y., Patterson C.C., 1994. Leakage of industrial lead into the hydro-cycle. *Geochim. cosmochim. Acta*, 58, 3289-3296.
- Erel Y., Veron A., Halicz L., 1997. Tracing the transport of anthropogenic lead in the atmosphere and in soils using isotopic ratios. *Geochim. cosmochim. Acta*, 61, 4495-4505.
- Faure G., 1986. *Principles of isotope geology*. 2<sup>nd</sup> edition, John Wiley and Sons, Chichester, U.K., 389 p.
- Flegel A.R., Itoh K., Patterson C.C., Wong C.S., 1986. Vertical profile of lead isotopic composition in the north-east Pacific. *Nature*, 321, 689-690.
- Gäbler H. E., Bahr A., Mieke B., 1999. Determination of the interchangeable heavy-metal fraction in soils by isotope dilution mass spectrometry. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 365, 409-414.

- Grousset F. E., Quézel C.R., Thomas B., Buat-Ménard P., Donard O.F.X., Bucher A., 1994.** Transient Pb isotopic signatures in the Western European atmosphere. *Env. Sci. Technol.*, 28, 1605-1608.
- Guillet B., Jeanroy E., Rougier C., Souchier B., 1980.** *Le cycle biogéochimique et la dynamique du comportement des éléments traces (Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Cr) dans les pédogenèses organiques acides : l'exemple des sols brunifiés et podzoli-ques sur le granite des Ballons, Vosges méridionales.* C.P.B., Nancy, 58 p.
- Hamester M., Stechmann H., Steiger M., Dannecker W., 1994.** The origin of lead in urban aerosols – a lead isotopic ratio study. *Sci. total Environ.*, 146/147, 321-323.
- Harlavan Y., Erel Y., Blum J.D., 1998.** Systematic changes in lead isotopic composition with soil age in glacial granitic terrains. *Geochim. cosmochim. Acta*, 62, 33-46.
- Heinrichs H., Mayer R., 1980.** The role of forest vegetation in the biogeochemical cycle of heavy metals. *J. environ. Qual.*, 9, 111-118.
- Heinrichs H., 1993.** *Die Wirkung von Aerosolkomponenten auf Böden und Gewässer industrieller Standorte : eine geochemische Bilanzierung.* Habilitation. Georg-August Universität Göttingen, 128 p.
- Herrick G.T., Friedland A.J., 1990.** Patterns of trace metal concentrations and acidity in Montana forest soils of the northeastern United States. *Water Air Soil Pollut.*, 53, 151-157.
- Lévêque J., Haack U., 1993.** Pb isotopes of hydrothermal ores in the Harz. *Monograph series on Mineral Deposits*, 30, 197-210.
- Marcoux E., 1986.** *Isotopes du plomb et paragenèses métalliques, traceurs de l'histoire des gîtes minéraux.* Doctorat d'état, université Clermont-Ferrand II.
- Matschullat J., Heinrichs H., Schneider J., Ulrich H., 1994.** *Gefahr für Ökosysteme und Wasserqualität – Ergebnisse interdisziplinärer Forschung im Harz.* Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 498 p.
- Miller E.K., Friedland A.J., 1994.** Lead migration in forest soils : response to changing atmospheric inputs. *Environ. Sci. Technol.*, 28, 662-669.
- Monna F., Lancelot J., Croudace I.W., Cundy A.B., Lewis J.T., 1997.** Pb isotopic composition of airborne particulate material from France and the southern United Kingdom : implications for Pb pollution sources in urban areas. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2277-2286.
- Murozumi M., Chow T.J., Patterson C.C., 1969.** Chemical concentrations of pollutant lead aerosols, terrestrial dusts and sea salts in Greenland and Antarctic snow strata. *Geochim. cosmochim. Acta*, 33, 1247-1294.
- Patterson C.C., 1965.** Contaminated and natural lead environments of man. *Arch. Environ. Health*, 11, 344-363.
- Priesack E., Schulte A., Beese F., 1991.** Ein Modell zur Beschreibung des Transports der Schwermetalle Cd, Cu, Pb und Zn in der ungesättigten Bodenzone. *Vehr. Ges. f. Ökologie*, 20/2, 859-863.



**Rosman K.J.R., Chisholm W., Boutron C.F., Candelone J.P., Görlach U., 1993.** Isotopic evidence for the source of lead in Greenland snows since the late 1960s. *Nature*, 362, 333-335.

**Salomons W., Förstner U., 1984.** *Metals in hydrocycle*. Springer, Berlin, Heidelberg, New-York, Tokyo, 349 p.

**Shirahata H., Elias R.W., Patterson C.C., Koide M., 1980.** Chronological variations in concentrations and isotopic compositions of anthropogenic atmospheric lead in sediments of a remote subalpine pond. *Geochim. cosmochim. Acta*, 44, 149-162.

**Shotyk W., Cherburkin A.K., Appleby P.G., Fankhauser A., Kramers J.D., 1996.** Two thousand years of atmospheric arsenic, antimony, and lead deposition recorded in a ombrotrophic peat bog profile, Jura Mountains, Switzerland. *Earth Planet Sci. Lett.*, 145, E1-E7.

**Soule de Lafont D., Lhégu J., 1980.** *Les gisements stratiformes de fluorine du Morvan (sud-est du bassin de Paris, France)*. Publication du 26<sup>e</sup> Congrès Géologique International, Mémoires BRGM n° 45, pp. 5-16.

**Trüby P., Zöttl H.W., 1990.** Schwermetallbelastung und Gesundheitszustand von Waldbäumen. *KFK-PEF, Berichte*, 61, 1, 257-269.

**Véron A.J., Flament P., Bertho M.L., Alleman L., Flegel R., Hamelin B., 1999.** Isotopic evidence of pollutant lead sources in Northwestern France. *Atmos. Environ.*, 33, 3377-3388.

**Walraven N., van Os B.J.H., Klaver G.Th., Baker J.H., Vriend S.P., 1997.** Trace element concentrations and stable lead isotopes in soils as tracers of lead pollution in Graft-De Rijp, the Netherlands. *J. Geochem. Explor.*, 59, 47-58.