IDENTIFICATION DES SOURCES DE PLOMB ET CONTAMINATION : L'EXEMPLE DU SITE MINIER POWELL-ROUYN

Rapport soumis à :

Paul J. Brugger

Lac Properties Inc.
171, Copper Cliff Road East
Thunder Bay, ON P7C 5V5

Par :

Normand Tassé, Ph.D.

Institut national de la recherche scientifique
Centre Eau, Terre et Environnement
490, de la Couronne
Québec, Québec G1V 4C7
Tél. (418) 654-2609
Fax (418) 654-2600
ntasse@ete.inrs.ca

Novembre 2010

ISBN : 978-2-89146-791-9

RÉSUMÉ

Les sols du site minier Powel-Rouyn, à la limite nord-ouest de l'agglomération de Rouyn-Noranda, en Abitibi, montrent des concentrations élevées de plomb. Comme la surface avoisinant l'emplacement du laboratoire d'analyse était jonchée de creusets de coupellation rejetés en vrac pendant toute la durée des opérations, la contamination a été attribuée spontanément à ces culots plombifères. Cependant, la présence de tels déchets n'exclut pas la possibilité que d'autres sources de plomb, autant naturelles qu'anthropiques, soient partiellement ou même entièrement responsables de la contamination. Il est donc pertinent de déterminer dans quelles proportions le plomb utilisé en laboratoire se retrouve effectivement dans le plomb total noté dans les sols.

À cette fin, nous avons déterminé les concentrations et les rapports isotopiques du plomb présent dans les horizons organiques et minéraux des sols du site ainsi que dans les culots plombifères. Les concentrations sont utiles dans une discussion de proximalité-distalité d'une source. Cependant, seule la composition isotopique du plomb peut servir d'indicateur de provenance lorsque deux ou plusieurs sources de plomb sont impliquées. Dans de tels cas, le plomb de l'échantillon est examiné comme un mélange binaire ou ternaire dont chacun des pôles est une source individuelle, avec une signature de rapports $^{206}Pb/^{207}Pb$ et $^{206}Pb/^{208}Pb$ qui lui est propre. Il est alors possible de distinguer et quantifier les contributions de chacune de ces sources au plomb total de l'échantillon. Une qualité additionnelle de l'approche isotopique est de permettre de s'amender des aléas de distribution et redistribution du plomb dans l'environnement et dans les profils de sol. En effet, les isotopes d'un même élément présentent des comportements identiques dans des réactions chimiques, de telle sorte que les processus pédologiques susceptibles d'être à l'origine de dilution ou de concentration de plomb n'affectent en rien sa signature isotopique. Les rapports isotopiques étant des variables indépendantes des concentrations, les rapports restent caractéristiques de la ou des sources de l'élément contaminant.

Les valeurs de concentrations et de $^{206}Pb/^{207}Pb$ obtenues au site Powell-Rouyn ont été comparées à des données semblables acquises antérieurement dans la région de Rouyn-Noranda. La composition des échantillons de sols définit dans les deux cas une même

ligne de mélange entre deux pôles. Le premier pôle correspond au plomb du sol minéral de la région, avec un rapport $^{206}Pb/^{207}Pb$ variable et élevé pouvant atteindre 1.33, et compatible au 1.25 prêté au plomb du socle rocheux de la région. Le second pôle est celui de la *Galène de Noranda*, qui représente la composition du plomb historiquement émis par la fonderie Horne, avec un rapport relativement bas de 0.92.

Les rapports $^{206}Pb/^{207}Pb$ du plomb des creusets de coupellation (1.04 à 1.09) et celui caractéristique des aérosols industriels canado-américains (1.15) tombent également sur la ligne de mélange. Toutefois, aucune de ces deux sources de plomb ne peut se substituer au pôle de la *Galène de Noranda*, leur signature isotopique n'étant pas assez basse pour expliquer la plupart des rapports peu élevés observés dans les sols problématiques, aussi petits que 0.96. Il s'ensuit que ni le plomb des coupelles, ni celui des aérosols industriels, n'ont pu contribuer significativement à la contamination du site Powell-Rouyn.

La fonderie Horne est la source de contamination la plus vraisemblable. Une évaluation semi-quantitative permet d'établir les contributions de la fonderie au plomb des horizons organiques à environ 79 %, par rapport à 21 % pour les aérosols industriels. Ce plomb augmente *per descensum* la quantité de plomb total des horizons minéraux sous-jacents. Un calcul analogue permet d'établir à 58 % la contribution de ce mélange, le plomb du socle rocheux comptant pour 42 %. Le plomb de fonderie et d'aérosols industriels dominent donc en proportion, mais sont toutefois présents en quantités mineures, puisque les concentrations de Pb total dans les horizons minéraux sont de 2 à 3 ordres de grandeur moindre que dans les horizons organiques sus-jacents.

Les quantités de plomb dans les sols du site Powell-Rouyn ne constituent aucunement une anomalie à l'échelle régionale. Les régressions des concentrations de Pb, des rapports de $^{206}Pb/^{207}Pb$ et de la proportion de plomb associable à la fonderie Horne en fonction de la distance de la fonderie sont cohérentes et ne pourraient admettre de contributions significatives de plomb des creusets de coupellation.

Les arguments qui précèdent amènent à conclure que le plomb de laboratoire du site minier Powell-Rouyn ne contribue pas de façon significative à la contamination au plomb des échantillons analysés.

SUMMARY

Soils from the Powell Rouyn Mine site, on the northwest fringe of Rouyn-Noranda, Abitibi, show high lead concentrations. Since lead was used for analytical purposes in the mine's lab, and that the residues were dumped freely on the site, the Pb contamination was readily ascribed to these deposits. However, such a potential source does not rule out the possibility of other origins. It is thus of interest to determine to what extent the Powell lead residues contribute to the total Pb observed in the soils, amongst other possible natural or anthropogenic sources. To achieve this goal, lead isotope ratios were determined in soil samples. Lead isotopes are a much better indicator of lead provenance than concentration trends between a hypothetical source and a contaminated area : 1) since the total lead in soils is the sum of discrete lead contributions from one or more sources each with its own isotopic composition, the proportions of the different inputs can be quantified from these ratios; 2) by definition, proportions are independent of concentrations, and isotopes share the same properties in chemical reactions; it follows that Pb dilution or concentration undergone in soil and surface processes do not affect the characteristic isotopic signature of the lead contaminants.

Lead isotope ratios were determined in organic, mineral and lead residues samples of the Powell Rouyn Mine site, and compared to similar data previously collected in the greater Rouyn-Noranda area. The samples conform entirely to a mixing trend defined by two end members, one being the regional mineral soil, with a "high" $^{206}Pb/^{207}Pb$ ratio of 1.25, and the other being the Noranda Galena, representative of the lead emissions from the Horne smelter, with a "low" ratio of 0.92. The Powell lead residues (1.04 to 1.09) and lead from Canadian and U.S. aerosols (1.15) fall on this mixing line, but their $^{206}Pb/^{207}Pb$ ratios are larger than in most of the Powell soil horizons, as low as 0.96. It follows that if the Powell lead ever contributed to the soil contamination, the Horne smelter was nevertheless the largest lead supplier to the soils of the Powell Rouyn Mine Site. A semi-quantitative estimation of the lead provenances shows that smelter contribution dominates over industrial aerosols (79 *vs.* 21 %) in organic soils. In the mineral soils, an average of 58 % of the lead is derived from the overlying organic horizons. This is

nevertheless a small contribution, since lead concentrations are 2 to 3 orders of magnitude lower in the mineral soils than in the overlying organic soils.

The Powell soils are similar to other soils when regional variations are considered. This is demonstrated by regressions of Pb concentrations, $^{206}Pb/^{207}Pb$ ratios, and proportion of smelter lead against distance from the Horne smelter : there is no possibility to fit any Powell lead contribution in this regional scheme.

From the above arguments, it must be concluded that the Powell lead residues do not contribute significantly to lead contamination in the samples analysed.

AVERTISSEMENT

Le présent document est une traduction revue et augmentée d'un texte initialement présenté en anglais sous le titre *Tracking Source of Lead Contamination by its Isotopic Composition : the Powell-Rouyn Mine Site* (Tassé, 2006). Les données ont été conservées intégralement, mais l'écriture a été remaniée et quelques paragraphes, des figures, des diagrammes et des références ont été ajoutés là où ces interventions permettaient de faciliter la compréhension du contenu.

N.T.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ ii
SUMMARY iv
AVERTISSEMENT vi
INTRODUCTION 1
Problématique 1
Isotopie du plomb, principe et applications 2
DESCRIPTION DU SITE ET DE L'APPROCHE ANALYTIQUE 5
Échantillonnage 6
Analyse 7
RÉSULTATS ET DISCUSSION 10
Distribution du plomb au site minier Powell-Rouyn 10
Rapports isotopiques du plomb du site Powell-Rouyn : cadre régional et continental 12
Contributions de plomb anthropique : région de Rouyn-Noranda 17
Types et proportions de plomb anthropique dans les sols organiques de Rouyn-Noranda 18
Types et proportions de plomb anthropique dans les sols minéraux de Rouyn-Noranda 20
Contributions de plomb anthropique : site Powell-Rouyn 21
Contributions maximales du plomb de laboratoire aux sols du site Powell-Rouyn 23
Concentrations de plomb observées et attendues 23
Rapports $^{206}Pb/^{207}Pb$ observés et attendus 25
CONCLUSION 28
RÉFÉRENCES 29
APPENDICE 30
Description des échantillons 31
Préparation des échantillons 33
Résultats analytiques 34

LISTE DES FIGURES

1. Séries de décroissance radioactive à l'origine des isotopes stables de plomb et évolution schématique des rapports isotopiques dans la roche et dans un gisement 2
2. Localisation du site minier Powell-Rouyn.....5
3. Carte détaillée du site minier Powell-Rouyn 6
4. Localisation des sites d'échantillonnage de Hou (2004) 8
5. Profil pédologique détaillé de la station 8 de Hou (2004) et concentrations et rapports isotopiques obtenus par trois méthodes de mise en solution 9
6. Rapports isotopiques du plomb en fonction de la concentration dans les horizons organiques et minéraux des sols de Grande-Baleine, Rouyn-Noranda et Powell-Rouyn.....13
7. Rapports isotopiques des horizons organiques et minéraux de sols de Grande-Baleine et Rouyn-Noranda.....15
8. Rapports isotopiques des horizons organiques et minéraux de sols du site Powell-Rouyn.....16
9. Concentrations de Pb en fonction de la distance de la fonderie Horne dans les sols organiques et minéraux de Grande-Baleine, Rouyn-Noranda et Powell-Rouyn 24
10. Rapports $^{206}Pb/^{207}Pb$ en fonction de la distance de la fonderie Horne dans les sols de Rouyn-Noranda, Grande-Baleine et Powell-Rouyn 26

LISTE DES TABLEAUX

1. Distribution du plomb dans les sols du site Powell-Rouyn.....11
2. Sommaire des résultats et hypothèses de proportions de plomb provenant de diverses sources dans le plomb total 19

INTRODUCTION

Problématique

Les sols du site minier Powell-Rouyn, en bordure nord-ouest de l'agglomération de Rouyn-Noranda, en Abitibi, montrent des concentrations élevées de plomb. Ces concentrations ne reflètent en rien un socle rocheux naturellement riche en plomb, car Pb est beaucoup plus abondant dans les horizons organiques supérieurs des sols que dans les horizons minéraux sous-jacents. Ce plomb est donc anthropique.

L'état des lieux avant toute restauration pointait vers une source de contamination immédiate, suggérée par la présence de nombreux culots de creusets de coupellation plombifères. Ceux-ci avaient été déversés sur le site même par le laboratoire d'analyse de la mine, sans aucune précaution particulière et vraisemblablement pendant toute la durée des opérations (1937-1955). Les analyses réalisées à l'occasion de la collecte des culots plombifères et de l'excavation des sols contaminés attenants ont montré que la situation était probablement plus complexe qu'appréhendée en premier lieu. En effet, contrairement aux attentes, les concentrations de plomb restaient stables et élevées dans des sols *a priori* non affectés, malgré un secteur excavé de plus en plus étendu.

De fait, les contaminations au plomb sont fréquemment le résultat de dépôts aéroportés résultant d'activités industrielles. Ces activités peuvent laisser des traces à plusieurs échelles, qui peuvent éventuellement se combiner :

- on peut concevoir une contamination limitée au site même, causée par les émissions aériennes du laboratoire de la mine;
- les émissions atmosphériques de la fonderie Horne de Rouyn-Noranda, localisée à 2.5 km à l'est du site, pourrait être une source plus distante; la fonderie a traité quelque 76 Mt de minerai de sulfures entre 1928 et 2000, sans contrôle significatif des polluants émis avant les années 1980;
- on peut retracer jusqu'au cœur du continent et de la région des Grands Lacs du plomb émis par les activités industrielles et transporté vers le nord-est de l'Amérique du Nord sous forme d'aérosols, par les vents dominants.

On conviendra que si le dosage systématique d'un élément problématique permet habituellement de remonter jusqu'à la source de contamination, l'identification précise d'une source peut être difficile dans le contexte qui vient d'être décrit.

Isotopie du plomb, principe et applications

Heureusement, les rapports isotopiques du plomb peuvent donner des indications importantes sur les sources de plomb dans l'environnement. En effet, le plomb montre quatre isotopes stables dont un seul, le ^{204}Pb, n'est pas issus d'une chaîne de désintégration radioactive. Les autres isotopes stables, ^{206}Pb, ^{207}Pb et ^{208}Pb sont issus d'uranium et thorium via les trois séries de décroissance de ^{238}U, ^{235}U et ^{232}Th représentées en figure 1. D'autres isotopes de plomb apparaissent et disparaissent au cours de ces désintégrations : ^{210}Pb, ^{211}Pb, ^{212}Pb, ^{214}Pb. Toutefois, leurs demi-vies de quelques minutes à quelques années sont sans commune mesure avec les temps géologiques et n'ont pas d'implication dans la discussion actuelle.

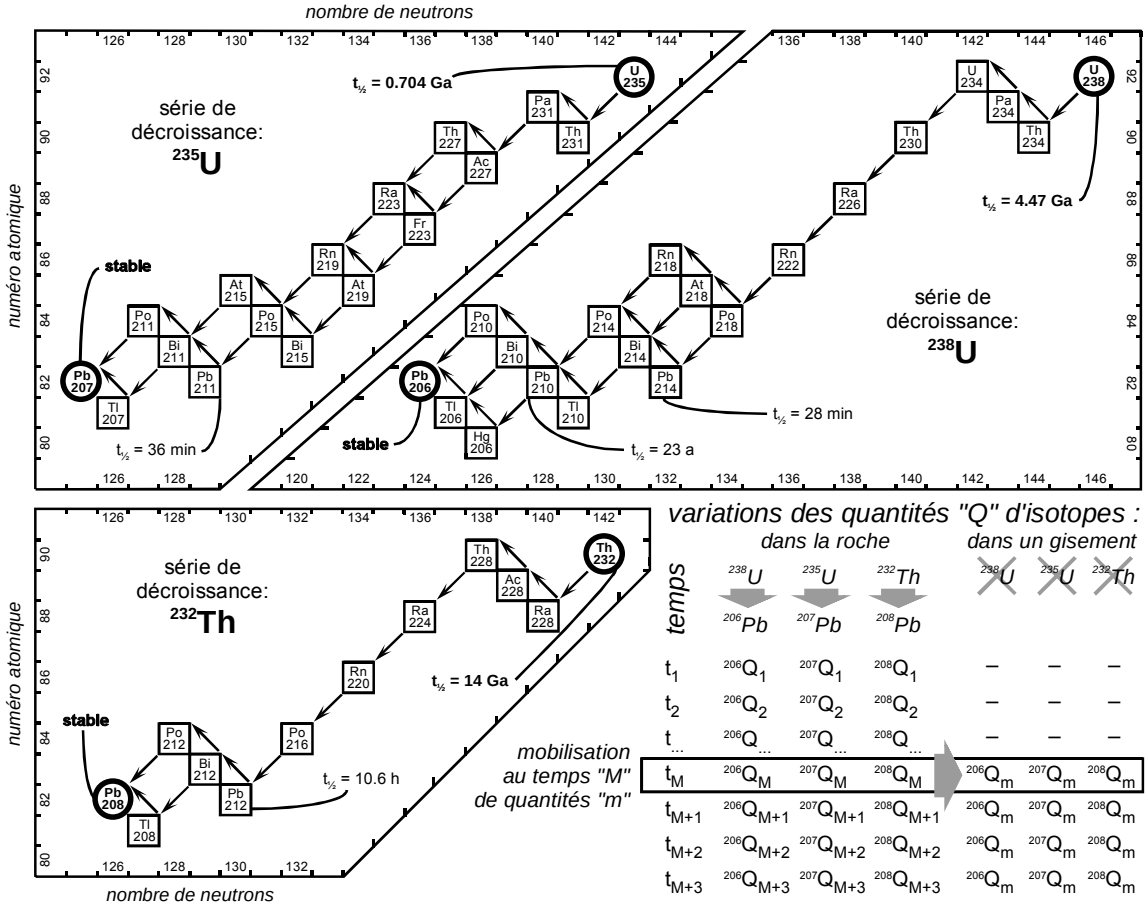

Figure 1. Séries de décroissance radioactive de ^{235}U, ^{238}U, ^{232}Th à l'origine des isotopes stables ^{207}Pb, ^{206}Pb, ^{208}Pb (d'après Faure, 1977) et schéma illustrant le mécanisme de verrouillage des rapports isotopiques dans un gisement éventuellement exploité.

Il découle de la situation qui vient d'être décrite que les quantités de plomb augmentent constamment avec le temps. Les isotopes filles ^{206}Pb, ^{207}Pb et ^{208}Pb s'ajoutent continuellement au ^{204}Pb (temps t_1, t_2, $t_{...}$ de la figure 1). De plus, cette augmentation est proportionnelle aux quantités relatives de ^{238}U, ^{235}U et ^{232}Th présents dans la roche initiale.

Malgré les apparences, cette situation reste assez simple aux fins de traçage de sources anthropiques. Le plomb issus d'un environnement géologique normal et celui ultimement dérivé d'activités industrielles montrent en effet des signatures isotopiques habituellement différentes :

- le plomb industriel est extrait de corps minéralisés, ce qui implique que du plomb disséminé dans les roches et les minéraux a été mobilisé, transporté puis concentré dans des gîtes (ligne au temps t_M de la figure 1); cette mobilisation a pour effet de soustraire les isotopes stables ^{206}Pb, ^{207}Pb et ^{208}Pb du milieu où ils ont été formés par la désintégration de ^{238}U, ^{235}U et ^{232}Th et de les amener dans un autre où ils sont concentrés et surtout séparés des éléments parents U et Th (ces éléments ne sont pas assujettis aux mêmes processus de transport et précipitation que le plomb);
- ces proportions sont verrouillées dès lors qu'il n'y a plus d'éléments parents pour augmenter les quantités de ^{206}Pb, ^{207}Pb et ^{208}Pb (temps t_{M+1}, t_{M+2}, t_{M+3} de la figure 1, côté gisement); le plomb anthropique d'origine industrielle porte donc la signature isotopique d'un plomb extrait d'un ou plusieurs corps minéralisés;
- en l'absence de ségrégation entre éléments parents et plomb produit dans les chaînes radioactives, *i.e.* dans la roche, les quantités de ^{206}Pb, ^{207}Pb et ^{208}Pb issus de U et Th continuent à augmenter et les proportions de l'un à l'autre à varier (temps t_{M+1}, t_{M+2}, t_{M+3} de la figure 1, côté roche); ^{238}U, qui produit ^{206}Pb, est environ 100X plus abondant que ^{235}U, qui produit ^{207}Pb; il y a donc un enrichissement plus rapide avec le temps en ^{206}Pb qu'en ^{207}Pb, d'où augmentation du rapport $^{206}Pb/^{207}Pb$ et des valeurs plus grandes de ce rapport dans l'écorce terrestre que dans les corps minéralisés.

L'approche isotopique dans l'identification des sources de contamination anthropique de plomb n'est pas nouvelle (Bacon et Dinev, 2005, et références y apparaissant). Les signatures anthropiques de plomb peuvent être recherchées et observées autant dans l'eau que dans les solides des aérosols ou des sols (Kurkjian *et al.*, 2002 et 2004). Le cas exposé par Bacon et Dinev (2005) montre bien que si la distribution des concentrations d'un contaminant peut pointer vers une source unique de contamination, l'examen des

rapports isotopiques peut indiquer des sources multiples, au nombre de trois, dans leur cas.

Ces principes de base ont été appliqués à une série d'échantillons de sols organiques et minéraux du site minier Powell-Rouyn afin de déterminer l'origine la plus probable du plomb retrouvé dans ces sols. Le présent document décrit en premier lieu le site Powell-Rouyn et les stratégies d'échantillonnage et d'analyse qui y ont été déployées. Par la suite, les résultats sont présentés en s'attachant en premier lieu aux variations de concentration de plomb, sur les lieux mêmes du site Powell-Rouyn. Puis, les rapports isotopiques observés sont examinés dans une perspective régionale et continentale, ce qui permet d'identifier les principales sources de plomb en jeu dans les sols du site. Ces sources étant identifiées, des calculs semi-quantitatifs sont réalisés afin de déterminer leurs contributions relatives à la contamination totale. Les rapports observés peuvent être expliqués entièrement sans avoir à faire appel au plomb des culots plombifères suspectés. Quelques calculs additionnels montrent qu'en fait, il n'y a pas de place pour accueillir quelque contribution significative de plomb de laboratoire Powell que ce soit.

DESCRIPTION DU SITE ET DE L'APPROCHE ANALYTIQUE

Le site minier Powell-Rouyn est situé en bordure de l'agglomération de Rouyn-Noranda (figure 2), sur une hauteur connue sous le nom de "Mont Powell". Le site est accessible à partir du chemin Powell, une route de gravier qui dessert un petit lac (Lac Marlon) et un terrain de camping. La figure 3 indique le pourtour des dalles de béton et des fondations héritées de la période active de la mine, le périmètre des zones excavées pour en retirer les rebuts et sols contaminés, les limites des terrains déboisés pour les fins de décontamination et, enfin, la localisation des échantillons de sol analysés.

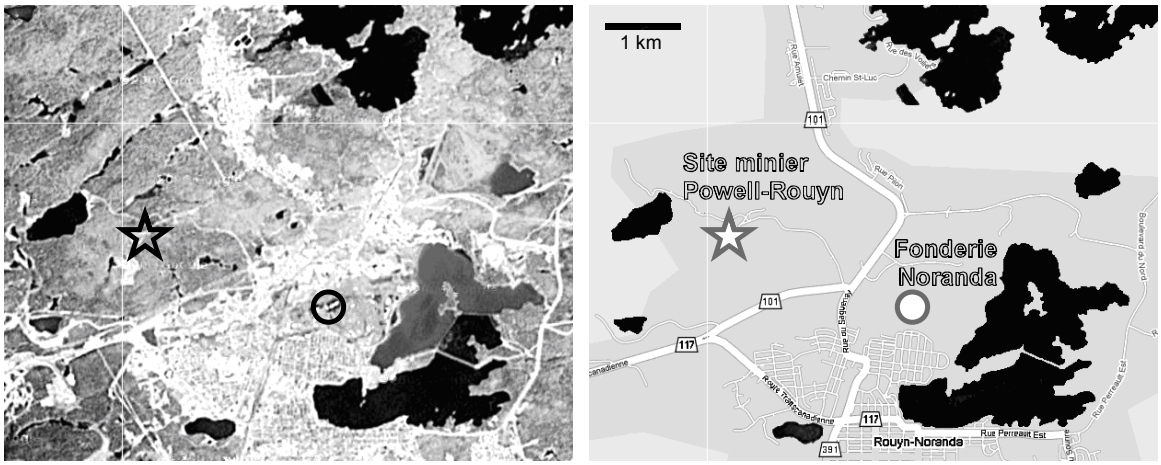

Figure 2. Localisation du site minier Powell-Rouyn par rapport à Rouyn-Noranda, dans le nord-ouest du Québec (modifiée de Google Maps @ maps.google.com).

Le site est localisé au sommet d'une colline aplatie et rocailleuse, où les sols sont minces, surtout organiques, développés essentiellement dans de petites dépressions discontinues au-dessus du socle rocheux. Des épaisseurs plus importantes et des dépôts glaciaires (silt sablonneux et argile) sont observés à plus basses altitudes, à partir de la barrière d'accès au site. Le drainage local se fait vers l'est-nord-est. Il est contrôlé par un grain structural prononcé, visible en imagerie satellitaire (figure 2, coin supérieur gauche). Au niveau du sol, ce grain prend la forme de petites protubérances allongées empêchant tout écoulement de surface vers le nord-ouest.

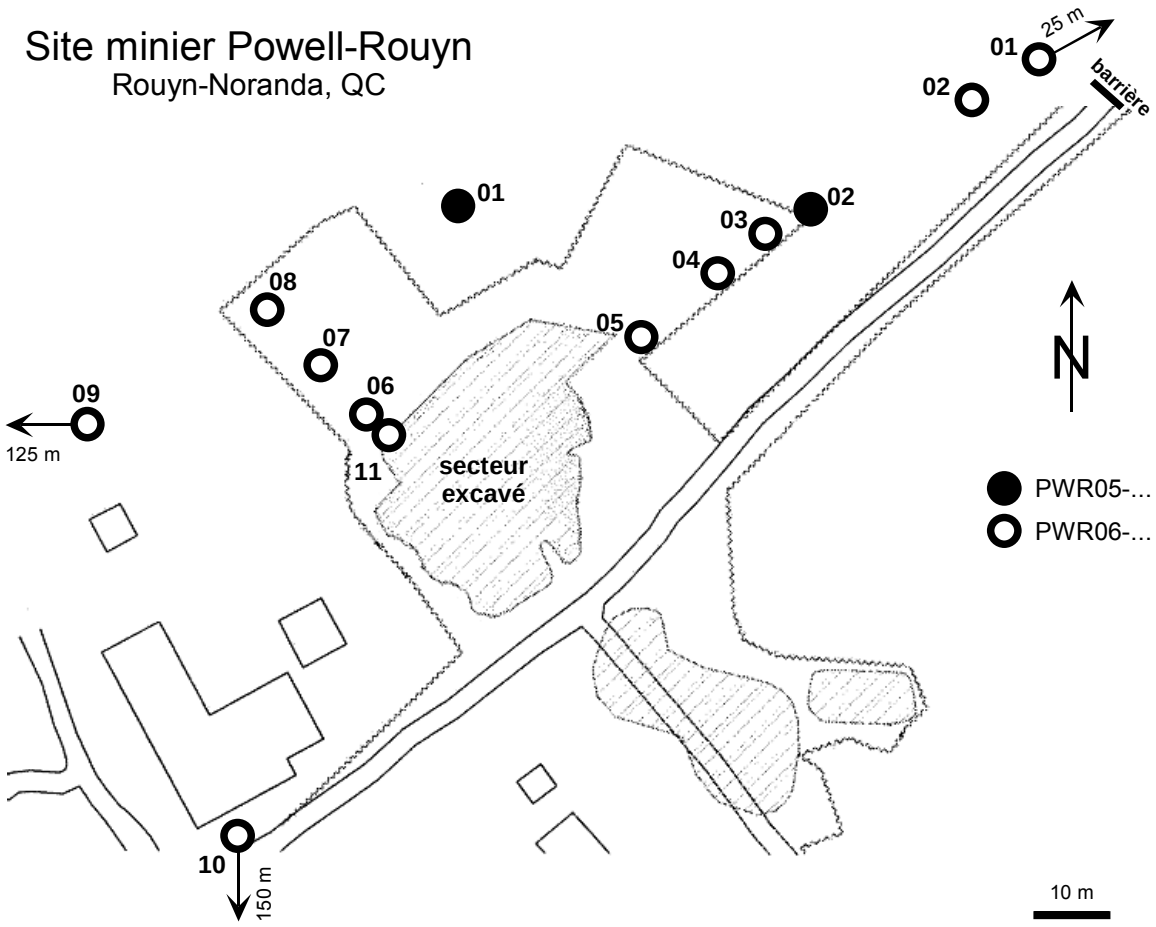

Figure 3. Carte détaillée du site minier Powell-Rouyn avec le contour des anciens bâtiments, de l'aire excavée, des secteurs déboisés pendant les travaux de décontamination ainsi que la localisation des stations d'échantillonnage (modifié de Dessau-Soprin, 2004).

Échantillonnage

Les profils échantillonnés sont localisés en figure 3. Ils présentent les particularités suivantes par rapport au drainage et aux zones de sols excavés :

- *profils aux potentiels d'oxydo-réduction opposés* :

  sols oxydés (-01) et réduits (-02) respectivement à 100 m et à 65 m en aval de la principale zone excavée, sous couvert forestier (stations PWR06-01 et -02);

- *profils parallèles au drainage d'un secteur excavé* :

  série de profils en aval de l'excavation principale, à 12, 25, 33 et 39 m de celle-ci, en bordure sud-est d'une zone dégagée à pente légère (stations PWR06-05, -04, -03 et PWR05-02);

- *profils transversaux au drainage d'un secteur excavé* :

  série de profils perpendiculaire au flanc nord-ouest de l'excavation principale, à 0, 4, 13 et 23 m de celle-ci, en zone dégagée, le dernier point étant clairement au-dessus du secteur où étaient déversés les creusets de coupellation après usage (stations PWR06-11, -06, -07 et -08);

- *profils témoins* :

  à l'extérieur de l'aire de drainage des secteurs excavés, à 20 m au nord, 125 m à l'ouest et 150 m au sud, cette dernière station en aval de l'ancienne zone d'infrastructure (stations PWR05-01 et PWR06-09, -10).

L'échantillonnage comprend également neuf échantillons de culots plombifères, dont deux sont des composites. Tous ont été fournis par M. François Beaudet.

Analyse

Une description détaillée des échantillons et des procédures analytiques apparaissent à la fin du présent document. Une partie de l'échantillonnage (série PWR05) a été réalisée par M. François Beaudet à la fin de septembre 2005, dans le cadre d'une étude préliminaire (Tassé, 2005). L'autre partie (série PWR06) a été effectuée au début de juin 2006 par Normand Tassé. Les deux groupes d'échantillons sont complémentaires et considérés ici comme représentant le même univers de variation, les techniques de prélèvement et d'analyse étant identiques. L'étude repose donc sur un total de 44 échantillons de sols organiques et minéraux récoltés à 13 stations distribués stratégiquement sur le site, en plus de 9 échantillons de culots plombifères.

Le traitement et l'analyse des échantillons sont également analogues à ceux décrits par Hou (2004) dans son mémoire de maîtrise. Il en est ainsi parce que son travail fournit un excellent cadre de référence pour comprendre et interpréter la distribution du plomb naturel et anthropique dans le nord-ouest du Québec (Hou, 2004; Hou *et al.*, 2006). L'auteure a en effet examiné comment la quantité de plomb et sa composition isotopique se comportait dans 8 profils détaillés de sols, six étant localisés à des distances variant de 8.7 à 116 km de Rouyn-Noranda, et deux étant situés à 800 km au nord, dans le secteur Grande-Baleine, loin et à l'écart des émissions de la fonderie Horne (figure 4; Hou *et al.*, 2006).

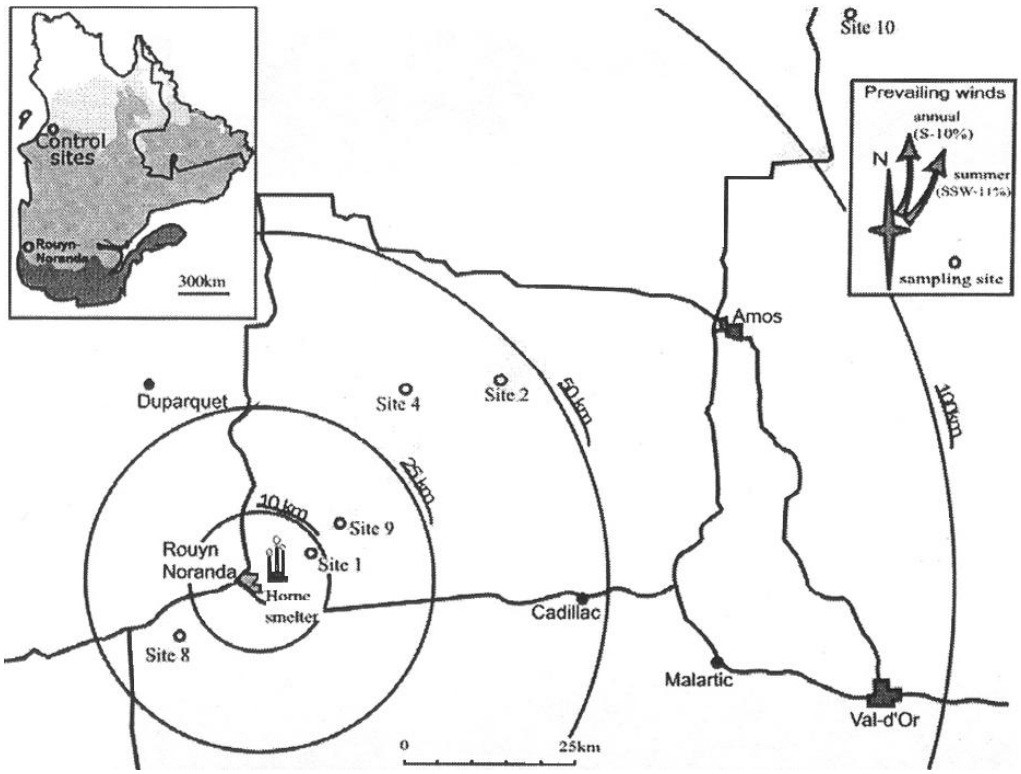

Figure 4. Localisation des sites d'échantillonnage de Hou, utilisés à des fins de comparaison dans la présente étude (modifié de Hou, 2004). Les sites 6 et 7 de Grande-Baleine correspondent aux "Control sites" localisés dans la carte générale.

Hou avait appliqué trois méthodes d'extraction du plomb correspondant respectivement au plomb des fractions échangeables, partielles et totales (figure 5). La méthode préconisant l'extraction partielle avec un lessivage acide avec HCl 0.25 M a été retenue pour les raisons suivantes :

- l'extraction totale est particulièrement intense et présente le risque d'intégrer des quantités appréciables de plomb naturel associé à la matrice minérale, susceptibles de masquer le plomb plutôt labile et mobile des contributions anthropiques;
- l'extraction partielle est plus simple et permet d'obtenir de plus grandes quantités de plomb que dans la seule fraction échangeable, d'où la perspective de résultats expérimentaux et analytiques plus solides; en moyenne, les extractions partielles pratiquées par Hou (2004) permettaient d'obtenir 8 fois plus de plomb dans les horizons organiques et 20 fois plus dans les horizons minéraux, par rapport à ce qui était extrait de la fraction échangeable;
- les rapports $^{206}Pb/^{207}Pb$ obtenus dans les extractions partielles restent néanmoins proches de ceux du plomb labile de la fraction échangeable; la différence est en moyenne de 0.004 dans les horizons organiques et de 0.044 dans les horizons

minéraux; ces différences sont beaucoup plus importantes dans les cas d'extraction totale, par des facteurs respectivement 9 fois et 4 fois plus grands.

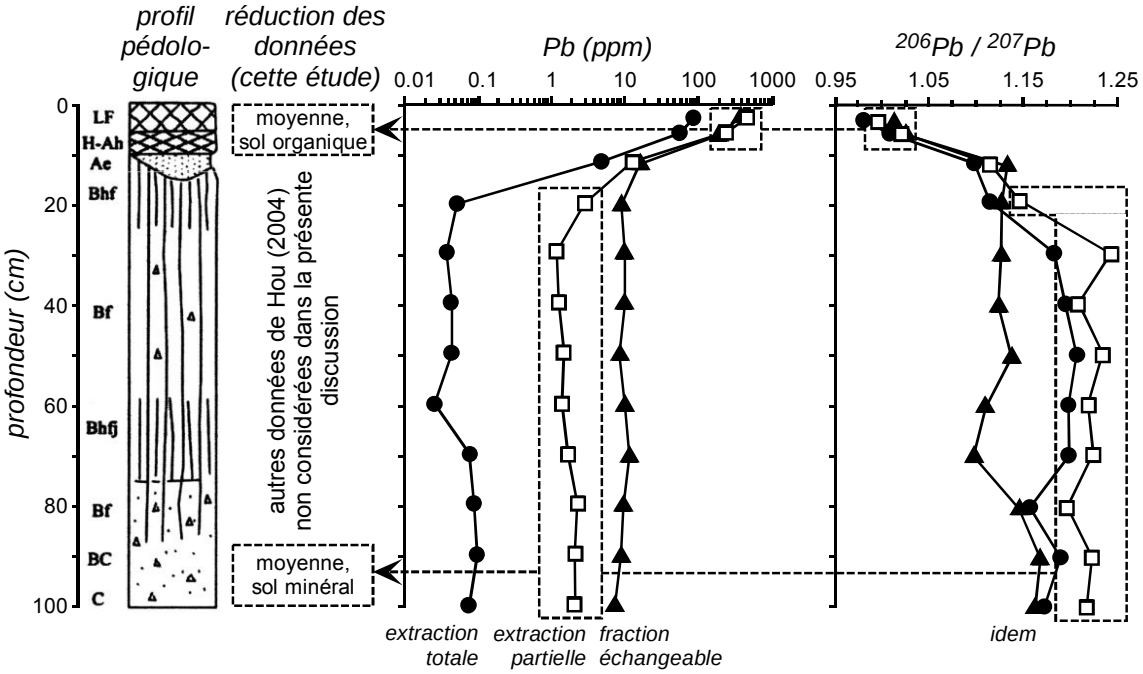

Figure 5. Profil pédologique détaillé de la station 8 de Hou (2004), montrant les intervalles de sols échantillonnés (SCWG, 1998) ainsi que les effets des trois méthodes de mise en solution testées sur les concentrations et les rapports isotopiques obtenus. Aux fins de la présente discussion, les données de Hou ont été réduites en retenant uniquement les moyennes des échantillons entièrement en sol organique et entièrement en sol minéral, traités par extraction sélective.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Distribution du plomb au site minier Powell-Rouyn

Le tableau 1 résume les résultats obtenus pour la distribution du plomb dans les sols du site minier Powell-Rouyn. Les résultats complets des concentrations de Pb (total) et de ^{204}Pb, ^{206}Pb, ^{207}Pb et ^{208}Pb sont consignés en appendice.

Les concentrations de plomb montrent de forts contrastes et une tendance soutenue à diminuer du haut vers le bas dans les profils de sols, autant dans les horizons organiques que dans les horizons minéraux. Il s'agit de la distribution attendue d'un plomb anthropique, celui-ci s'observant plutôt au sommet des horizons organiques, alors que le bruit de fond naturel de la roche de fond s'exprime dans les horizons minéraux sous-jacents. Le plomb anthropique peut migrer vers le bas, mais cette migration est lente, compte tenu de la forte adsorption du plomb. En dehors de ces observations, les variations observées manquent de systématique ou sont à l'inverse des tendances attendues :

- les variations de concentration de Pb dans les stations longitudinales au drainage provenant du secteur excavé augmentent de 2000-2200 ppm à 4150 ppm de l'amont (PWR06-03 à 05) vers l'aval (PWR05-02), dans le sens contraire d'une relation proximale-distale avec la source supposée; les concentrations retournent à leurs valeurs initiales plus loin en aval, avec 2236 et 1676 ppm aux stations PWR06-01 et -02;
- elles sont également erratiques dans les stations transversales au drainage, diminuant d'abord de 3158 à 783 ppm en s'éloignant du secteur excavé (stations PWR06-11, -06 et -07), mais remontant à 3240 ppm plus loin (station PWR06-08); qui plus est, l'élévation de ce point est plus élevée que celle de la zone contaminée excavée;
- les stations devant servir à établir le bruit de fond montrent des concentrations de plomb se situant parmi les plus élevées obtenues, plutôt que les plus basses attendues; Pb atteint 6749, 3306 et 3270 ppm aux stations PWR05-01 et PWR06-09, -10, bien à l'écart des secteurs excavés et du drainage en émanant;
- la mobilité du plomb ne semble pas affectée outre-mesure par l'environnement géochimique du sol, qualitativement classé comme "réducteur" ou "oxydant" lors de l'échantillonnage; la diminution de concentrations dans l'horizon organique se fait à partir d'une valeur moindre et s'avère moins drastique dans le milieu réducteur que dans le milieu oxydant (de 1676 à 840 ppm, dans le profil réducteur, et de 2236 à 112 ppm, dans le profil oxydant); ceci pourrait suggérer une plus grande mobilité de Pb en milieu réducteur; toutefois, si cette mobilité

était vraiment significative, l'horizon minéral sous-jacent devrait être relativement enrichi en plomb, dans le profil réducteur (PWR06-02); hors, ce n'est aucunement le cas.

Tableau 1. Distribution du plomb dans les sols du site Powell-Rouyn attaqués avec HCl 0.25 M. Les profils font de 21 à 52 cm de profondeur. Localisation des stations en figure 2.

Profils de sols,
oxydant (06-01) *vs* réducteur (06-02)

06-01	*06-02*
2236	1676
112	840
6.6	2.8
6.2	
2.3	

LÉGENDE

06-07	: station PWR…
	: sol organique
12.3	: ppm Pb
	: sol minéral

Profils en aval de la zone excavée,
de proximal (06-05) à distal (05-02)

06-05	*06-04*	*06-03*	*05-02*
2087	2208	2171	4160
1392	76	91	
18.1	11.1	20	36
	10.5	13.8	4.9

Profils transverses à la zone excavée,
de proximal (06-11) à distal (03-08)

06-11	*06-06*	*06-07*	*06-08*
3158	1988	783	3240
1110	39		
170	5.0	70	67
		35	42
		4.4	

Bruit de fond, NW (06-09), S (06-10)
et N (05-01) de la zone excavée

06-09	*06-10*	*05-01*
3306	3270	6749
	2543	
299	112	71.7
15.5		11.3

En résumé, les concentrations de plomb observées au site minier Powell-Rouyn ne montrent aucun patron de dispersion pouvant être relié à la localisation des secteurs excavés, où étaient accumulés les rejets plombifères. On pourrait argumenter que toute tendance la moindrement délicate aurait pu être oblitérée par un échantillonnage trop

robuste. En effet, l'intervalle effectivement échantillonné dans un profil dans lequel les valeurs varient drastiquement peut affecter les résultats obtenus, selon qu'il est prélevé plutôt haut ou plutôt bas dans le profil. Au site Powell-Rouyn, ces variations sont véritablement abruptes, puisque les concentrations sont plus basses par au moins un ordre de grandeur à la base de l'intervalle organique dans la moitié des huit paires de données disponibles (décroissance par un facteur atteignant 51, en moyenne supérieur à 16; tableau 1). Cependant, l'argument ne tient pas, puisque les trois plus grandes concentrations des 44 échantillons prélevés dans 13 profils différents proviennent des trois stations utilisées pour évaluer le bruit de fond. Bref, rien dans l'examen des concentrations ne permet d'affirmer que les culots plombifères rejetés sur le site ont pu contribuer de façon significative à sa contamination. Les résultats suggèrent plutôt une distribution aléatoire du plomb à l'échelle du site à l'étude.

Rapports isotopiques du plomb du site Powell-Rouyn : cadre régional et continental

Démontrer "ce qui n'est pas" est une chose : c'est ce qui a été fait dans la section précédente. Dans ce cas, la distribution du plomb autour des zones excavées permet d'exclure les culots plombifères des creusets de coupellation comme source de contamination. Démontrer "ce qui est" est une autre chose : ceci exige un effort supplémentaire, mais l'identification de la source de contamination implique une démarche scientifiquement plus satisfaisante, en plus de confirmer de façon indépendante la conclusion précédente. Cette approche est possible dans le cas présent : il suffit d'examiner le problème du site Powell-Rouyn dans le contexte plus large du nord-ouest québécois, à l'aide de l'outil sophistiqué qu'est la géochimie isotopique du plomb.

Hou (2004) présente des résultats très détaillés de quelques profils de sols de la région de Rouyn-Noranda et, plus au nord, du secteur Grande-Baleine (figures 4 et 5). Chacun de ses profils compte 2 ou 3 échantillons des divisions organiques L, F, H ou Ah et 5 à 9 échantillons des divisions minérales Bf ou hf, BC et C (*Canadian System of Soil Classification*, SCWG, 1998). Aux fins de comparaison avec le site Powell-Rouyn, où seuls les pôles organiques et minéraux des profils de sols ont été échantillonnés, les données de Hou (2004) ont été réduites en faisant la moyenne des échantillons des horizons organiques et la moyenne des horizons minéraux, à l'exclusion de l'échantillon

intermédiaire entre les intervalles organiques et le reste des échantillons des intervalles minéraux (figure 5). On obtient ainsi un total de 16 valeurs pour 8 sites.

La figure 6 montre les valeurs du rapport $^{206}Pb/^{207}Pb$ en fonction des concentrations de Pb dans nos données et dans celles de Hou (2004). L'étendue des variations de l'ensemble est importante, les concentrations variant par presque 4 ordres de grandeur. La variance du rapport isotopique s'atténue avec l'augmentation des quantités de Pb.

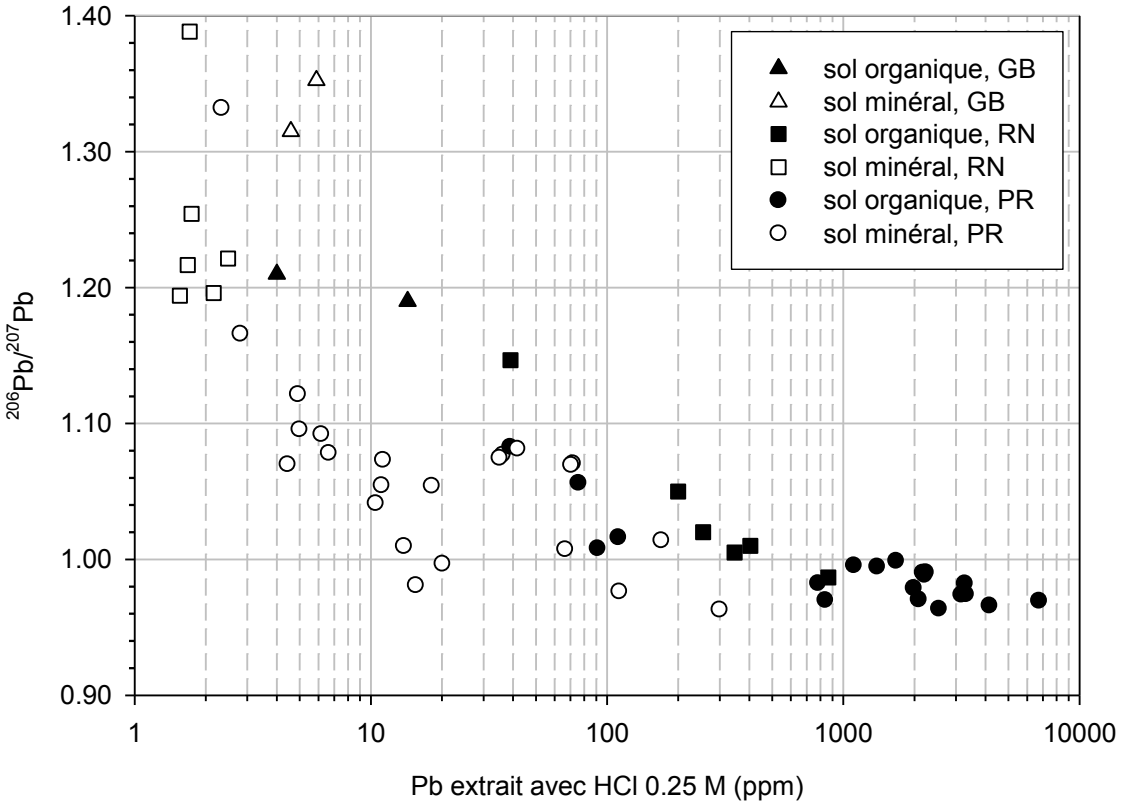

Figure 6. Variations des rapports isotopiques du plomb en fonction de la concentration dans les horizons organiques et minéraux des sols des régions de Grande-Baleine (GB) et Rouyn-Noranda (RN) (modifié de Hou, 2004), ainsi que du site minier Powell-Rouyn (PR).

Une certaine systématique caractérise chacun des groupes constituant l'ensemble des échantillons :

- les rapports de Pb dans les sols organiques du site Powell-Rouyn (cercles pleins) varient peu, essentiellement entre 0.96 and 1.00, à concentrations élevées (700 à 7000 ppm); ils augmentent à 1.08 à concentrations plus basses (30 à 150 ppm);

- les rapports de Pb dans les sols minéraux (cercles vides) sont plus variables que dans les sols organiques, mais les concentrations sont aussi plus basses (de 0.96 à 1.08, entre 10 et 300 ppm; jusqu'à 1.17 et 1.33, entre 2 et 7 ppm);
- les sols organiques et minéraux de Hou (2004) se conforment à la corrélation basse concentration – rapport élevé notée précédemment, d'où des rapports de Pb particulièrement élevés aux concentrations les plus basses rencontrées.

En géochimie isotopique, la valeur des rapports de concentration de deux isotopes est indépendante des quantités en présence tant qu'aucune autre source de plomb avec des rapports différents ne vient perturber la donne dans des processus où dilution ou concentration du plomb n'a pas d'impact sur les rapports isotopiques. Dans le cas des sols du site Powell-Rouyn, de même que dans les données de Hou (2004), les rapports $^{206}Pb/^{207}Pb$ élevés correspondent à des concentrations de Pb basses et, inversement, les rapports $^{206}Pb/^{207}Pb$ bas correspondent à des concentrations de Pb élevées. On peut donc conclure que les ajouts de plomb qui augmentent les concentrations jusqu'à des niveaux correspondant à une contamination sont caractérisés par un rapport $^{206}Pb/^{207}Pb$ plutôt bas. Il semblerait également que le rapport $^{206}Pb/^{207}Pb$ de ce plomb soit plutôt homogène, puisque la variance du rapport est nivelée au fur et à mesure qu'il s'ajoute au plomb total.

Comme les concentrations n'ont pas d'influence sur les rapports isotopiques, un diagramme $^{206}Pb/^{208}Pb$ *vs* $^{206}Pb/^{207}Pb$ permet de mieux visualiser les contributions de différentes sources dans un même échantillon. La figure 7, construite uniquement avec les résultats simplifiés de Hou (2004), en fait l'illustration. Deux tendances sont notées :

- la plus importante implique les échantillons de la région de Rouyn-Noranda et s'étire entre la partie inférieure gauche et le coin supérieur droit du diagramme; les résultats des sols minéraux en définissent une partie, et leur contrepartie organique l'autre; en fait, les résultats par site sont tout simplement transposés le long d'une droite, les résultats pour les sols organiques du site 10, du site 2 et de l'agrégat de sites 4, 1, 8 et 9 occupant les mêmes positions relatives dans les résultats des sols minéraux;
- l'autre concerne les échantillons du secteur Grande-Baleine, avec des résultats de sols minéraux dans la partie inférieure droite du diagramme et leur contrepartie de sols organiques plus vers le centre.

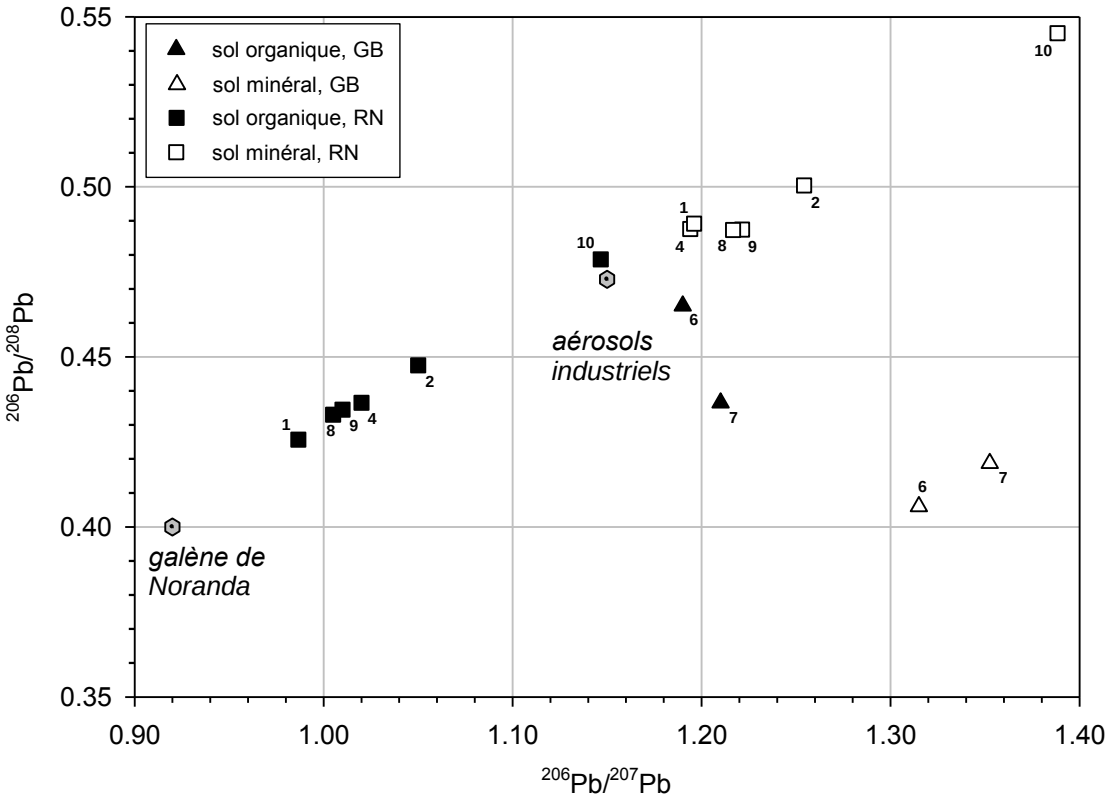

Figure 7. Rapports isotopiques des horizons organiques et minéraux de sols des régions de Grande-Baleine (GB) et de Rouyn-Noranda (RN) (modifié de Hou, 2004). Les valeurs "*Galène de Noranda*" (Franklin *et al.*, 1987) et "*Aérosols industriels*" (Sturges et Barrie, 1987) sont ajoutées aux fins de discussion. Les nombres accolés aux symboles sont les numéros de site de Hou (2004)

Les résultats obtenus des sols et creusets de coupellation du site Powell-Rouyn apparaissent en figure 8, superposés aux données de la figure 7, en gris. Les rapports isotopiques pour les sols épousent entièrement la tendance principale discutée précédemment, définissant une ligne de mélange entre le plomb du socle rocheux et le plomb des émissions de la fonderie Horne. Les échantillons organiques et minéraux du site Powell-Rouyn sont généralement plus affectés par la contamination, *i.e.* plus près du pôle *Galène de Noranda*, que les sols analysés par Hou (2004). Toutefois, ce site est nettement plus proche de la fonderie Horne que tout autre site qu'elle avait échantillonné (~3 km *vs* 8.7 à 116 km de distance).

Les rapports isotopiques des culots plombifères définissent une courte ligne de mélange qui leur est propre. Les rapports $^{206}Pb/^{207}Pb$ varient entre 1.039 et 1.092 et la pente

imposée par le rapport $^{206}Pb/^{208}Pb$ est légèrement inférieure à celle de la tendance principale. Les valeurs obtenues permettent d'écarter l'hypothèse d'une contamination des sols par les culots rejetés sur le site :

- les échantillons organiques, plus sensible à la contamination que les échantillons minéraux sous-jacents, montrent dans 19 cas sur 21 des rapports $^{206}Pb/^{207}Pb$ égaux ou inférieurs au plus petit rapport mesuré dans les culots plombifères (1.039), avec des valeurs aussi basses que 0.9636;
- c'est aussi le cas pour 7 des 22 échantillons de sols minéraux, avec des rapports aussi bas que 0.9630, en dépit du fait qu'ils sont en principe moins affectés par la contamination anthropique et plus susceptibles de montrer des rapports isotopiques de plomb de socle rocheux élevés.

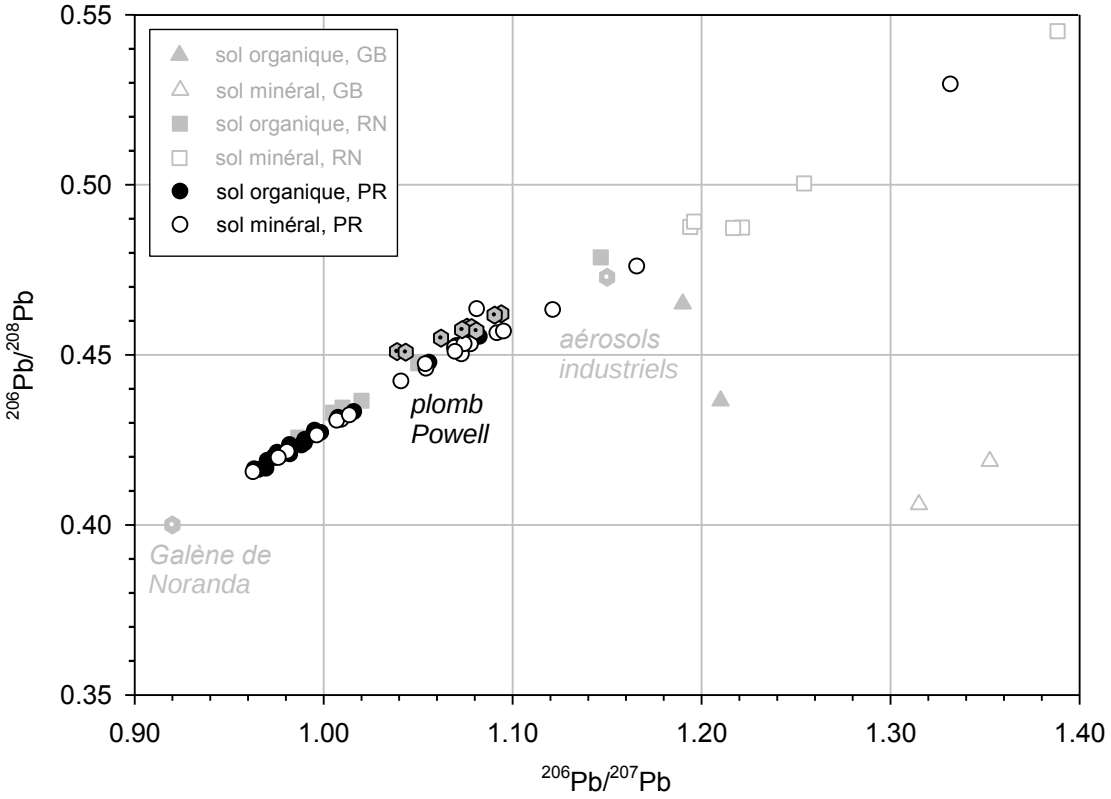

Figure 8. Rapports isotopiques des horizons organiques et minéraux de sols du site Powell-Rouyn. Les résultats du "*plomb Powell*" proviennent de l'analyse de creusets de coupellation plombifères (7 échantillons individuels et 2 composites) recueillis par F. Beaudet.

Le rapport $^{206}Pb/^{207}Pb$ du plomb du socle rocheux de la région de Rouyn-Noranda est plutôt élevé, estimé à environ 1.25 par Hou (2004) et possiblement aussi haut que 1.33 dans les données actuelles. On pourrait calculer les proportions de plomb de laboratoire

Powell qui pourraient faire diminuer ces rapports, mais on arriverait rapidement à un cul de sac mathématique : un mélange avec une quantité infinie de plomb émanant du culot plombifère présentant le rapport $^{206}Pb/^{207}Pb$ le plus bas ne permettrait jamais de descendre en-dessous de ce rapport. Hors, 26 des 44 échantillons organiques et minéraux montrent des rapports $^{206}Pb/^{207}Pb$ inférieurs à ce seuil de 1.039. Le même type d'impossibilité survient si on tente d'attribuer la contamination aux aérosols industriels, le rapport de 1.15 proposé par Sturges et Barrie (1987) étant plus élevé que celui de 42 des 44 échantillons analysés. À l'opposé, un plomb comparable à celui de la *Galène de Noranda* ($^{206}Pb/^{207}Pb = 0.92$) permet de rendre compte de toutes les valeurs obtenues.

Il est donc permis de conclure que le plomb provenant des émissions de la fonderie Horne est le plomb anthropique dominant dans les sols du site Powell-Rouyn, avec des contributions non détectables de plomb résultant éventuellement des activités du laboratoire. On peut donc ordonner les sources de plomb anthropiques comme suit :

$$Pb_{\text{fonderie Horne}} >> Pb_{\text{aérosols industriels}} \text{ ou } Pb_{\text{plomb Powell}}$$

Contributions de plomb anthropique : région de Rouyn-Noranda

Le rôle majeur joué par le plomb émis par la fonderie Horne dans la contamination du site minier Powell-Rouyn ne fait pas de doute au regard de la ligne de mélange de $^{206}Pb/^{207}Pb$ défini par la *Galène de Noranda* et le plomb du socle rocheux. Ceci n'exclut pas la possibilité de contributions réelles, mais petites, de plomb provenant des culots plombifères ou des aérosols industriels canado-américains. Après avoir démontré précédemment que les émissions de la fonderie Horne plutôt que les culots plombifères sont à la source de la contamination au plomb au site Powell-Rouyn, il est possible de renforcer ces conclusions en quantifiant les contributions relatives de chacune des sources anthropiques au plomb total présent dans les sols du site problématique.

Les sources de plomb conceptuellement possibles sont au nombre de quatre :

- le plomb original, non-anthropique, du sous-sol rocheux en place;
- le plomb émis par la fonderie Horne;
- les aérosols industriels canado-américains;
- le plomb résultant des activités locales du laboratoire de la mine.

Les proportions seraient difficiles à déterminer s'il n'y avait possibilité de faire quelques simplifications permettant de réduire la question à celui d'un mélange binaire simple. Par exemple, il est inutile d'envisager un mélange impliquant deux pôles donnés si le rapport isotopique d'un échantillon ne se situe pas entre les rapports des deux termes extrêmes du mélange. Une fois les simplifications justifiées et appliquées, il devient facile d'établir la proportion d'un pôle dans un mélange constitué uniquement de deux termes purs. Cette quantité correspond à :

$$\%_{TP_1} = \frac{R_{TP_2} - R_{échantillon}}{R_{TP2_2} - R_{TP_1}} \times 100$$

où R est le rapport isotopique $^{206}Pb/^{207}Pb$ des termes purs TP_1, TP_2 ainsi que de l'échantillon dans lequel on veut déterminer la proportion de TP_1. L'échantillon considéré peut correspondre à l'un ou l'autre des échantillons considérés dans le présent travail : sol organique de la région de Rouyn-Noranda; sol minéral de la même région; sols du site Powell-Rouyn. Les résultats de ces considérations et calculs sont consignés au tableau 2 et détaillés ci-dessous.

Types et proportions de plomb anthropique dans les sols organiques de Rouyn-Noranda

Les sols organiques de la région de Rouyn-Noranda analysés par Hou excluent le site minier Powell-Rouyn. On a donc affaire à des mélanges ternaires de plomb provenant de la fonderie Horne, des aérosols industriels canado-américains et éventuellement du sous-sol minéral sous-jacent, suite aux perturbations associées à la croissance végétale, l'activité animale et le transport éolien local de matière minérale. La démonstration est faite ci-dessous que dans ces sols, la contribution de la fonderie Horne domine celle des aérosols industriels, avec une part inexistante, sinon négligeable, des sols minéraux. Les proportions de plomb de fonderie diminuent systématiquement avec la distance, passant de 71 % (site 1, à 8.7 km de la fonderie) à 46 % (site 2, à 45 km) (tableau 2). Elle chute à 1% 71 km plus loin (site 10, à 116 km de la fonderie). En raison de ce clivage spatial, seuls les résultats des sites 8, 1, 9, 4 et 2, dans un rayon de 45 km de la fonderie Horne, apparaissent au tableau 2.

Tableau 2. Sommaire des résultats et hypothèses de proportions de plomb provenant de diverses sources dans le plomb total.

concentrations de Pb & rapports $^{206}Pb/^{207}Pb$ dans les sols			***proportions calculées pour divers mélanges binaires théoriques [1]***			***alternatives préférées***
région de Rouyn-Noranda [2]:						
site	*Pb (ppm)*	*rapport $^{206}Pb/^{207}Pb$*	*fonderie/ aérosols*	*fonderie/ socle rocheux*	*aérosols/ socle rocheux*	*fonderie+aérosols / socle rocheux*
horizons organiques :						
8	347	1.005	63/37	impossible	impossible	
1	863	0.987	71/29	Pb trop bas dans	$^{206}Pb/^{207}Pb$ des	
9	404	1.010	61/39	les sols minéraux	pôles trop hauts	
4	255	1.020	57/43	pour rehausser les	pour les rapports	
2	200	1.045	46/54	rapports à >0.987	des échantillons	
horizons minéraux :						
8	1.68	1.217	impossible	irréaliste	irréaliste	14/86
1	2.16	1.196	$^{206}Pb/^{207}Pb$ des	Pb de fonderie	Pb d'aérosols	21/79
9	2.49	1.221	pôles trop bas	avec 29-54 %	avec 46-71 %	12/88
4	1.55	1.194	pour les rapports	de Pb d'aérosols	de Pb de fonderie	24/76
2	1.74	1.221	des échantillons	au-dessus	au-dessus	14/86
site Powell-Rouyn :						
	Pb (ppm)	*rapport $^{206}Pb/^{207}Pb$*	*Powell / fonderie+aérosols*	*Powell / socle rocheux*	*fonderie+aérosols / socle rocheux*	*fonderie / aérosols*
horizons organiques :			impossible	impossible	impossible	
minimum	38.9	0.964	$^{206}Pb/^{207}Pb$ des	$^{206}Pb/^{207}Pb$ des	$^{206}Pb/^{207}Pb$ des	81/19
moyenne géo.	1147	0.992	pôles trop hauts	pôles trop hauts	pôles trop hauts	69/31
maximum	6749	1.083	dans 11 cas/21	dans 20 cas/21	dans 11 cas/21	29/71
						fonderie+aérosols / socle rocheux
horizons minéraux :			impossible	impossible	impossible	
minimum	2.33	0.963	$^{206}Pb/^{207}Pb$ des	$^{206}Pb/^{207}Pb$ des	$^{206}Pb/^{207}Pb$ des	62/38
moyenne géo.	19.1	1.063	pôles trop hauts	pôles trop hauts	pôles trop hauts	62/38
maximum	299	1.332	dans 3 cas/23	dans 12 cas/23	dans 3 cas/23	45/55

[1] *sources de plomb considérées aux pôles des mélanges binaires, avec leur signature $^{206}Pb/^{207}Pb$:*
fonderie : 0.92; plomb de la fonderie Horne, estimé par la *Galène de Noranda* (Franklin *et al.*, 1983)
aérosols : 1.15; plomb des aérosols industriels canado-américains (Sturges et Barrie, 1987)
socle rocheux : 1.25; plomb du socle rocheux, estimé à partir de profils de la région de Rouyn-Noranda (Hou, 2004)
Powell : 1.07; plomb de laboratoire Powell, estimé par les culots plombifères du site Powell-Rouyn (cette étude)
fonderie+aérosols: variable selon le profil; plomb des horizons organiques sus-jacents aux horizons minéraux (Hou, 2004; cette étude)

[2] *données de Hou (2004), modifiées :*
horizons organiques : moyenne des rapports de 2 à 3 horizons par site;
horizons minéraux : moyenne des rapports de 5 à 9 horizons par site;
distance entre les sites et la fonderie Horne: 8, 13 km; 1, 8.7 km; 9, 14 km; 4, 34 km; 2, 45 km (tous vers le NE, sauf 8: SW)

Ces conclusions sont atteintes en se basant sur les arguments suivants :

- *un mélange binaire* aérosols industriels – socle rocheux *est impossible :*

les rapports $^{206}Pb/^{207}Pb$ des horizons organiques sont relativement bas, la plus haute valeur atteignant 1.045; comme les rapports prêtés aux sols minéraux vierges et aux aérosols industriels sont plus élevés (1.25 et 1.15 respectivement; Hou, 2004), le plomb des sols organiques ne peut être un mélange de ces deux seules sources;

- *un mélange binaire* fonderie Horne – socle rocheux *est impossible :*

  les concentrations de plomb sont trop basses dans les sols minéraux; si on fait l'hypothèse que les 200 à 863 ppm de plomb mesurés dans les sols organiques sont un mélange de plomb de sol vierge (1.25) et d'émission de fonderie (0.92), il faudrait que le sol minéral contienne de 70 à 222 ppm de plomb pour que le rapport $^{206}Pb/^{207}Pb$ d'un sol organique contenant uniquement du plomb de la fonderie puisse passer de 0.92 à 0.987-1.045, soient les rapports observés dans les sols organiques; or, les concentrations ne varient que de 1.6 à 2.5 ppm;

- *un mélange binaire* fonderie Horne – aérosols industriels *est suffisant :*

  si on suppose que les émissions de la fonderie constituent la source principale de plomb et qu'il n'y a aucune contribution significative de plomb du socle rocheux, le déplacement du rapport de 0.92 aux valeurs observées de 0.987 à 1.045 peut être assumé par le plomb des aérosols industriels, avec leur rapport de 1.15, dans des proportions allant respectivement de 71/29 à 46/54.

Types et proportions de plomb anthropique dans les sols minéraux de Rouyn-Noranda

Le même mélange ternaire que celui discuté précédemment est conceptuellement impliqué dans les sols minéraux sous-jacents aux sols organiques de la région de Rouyn-Noranda. Dans ce cas comme dans le précédent, l'examen des rapports $^{206}Pb/^{207}Pb$ et des concentrations conduit à une conclusion univoque : le plomb de la fonderie Horne est un contributeur essentiel au plomb du sol minéral déjà dérivé du socle rocheux. Seulement 9 à 17 % de plomb de fonderie serait requis dans un système binaire évoluant uniquement entre les termes *fonderie Horne* et *socle rocheux* pour que le rapport isotopique du plomb naturel diminue de 1.25 aux valeurs observées de 1.194 à 1.221. Il est toutefois plus réaliste de considérer un système binaire du type *(fonderie Horne + aérosols industriels) – socle rocheux*, puisque les deux sources sont liées dans les sols organiques et peuvent être considérées comme un seul pôle. On peut alors calculer que le plomb de ces deux sources anthropiques qui se retrouve dans les horizons minéraux constitue de 12 à 24 % du plomb total (tableau 2). Les quantités, comme les proportions, sont également petites,

puisque que les concentrations de plomb observées dans les sols minéraux sont d'environ deux ordres de grandeur inférieurs à celles des sols organiques.

Le raisonnement menant à ces conclusions est le suivant :

- *un mélange binaire* fonderie Horne – aérosols industriels *est irréaliste :*

  les rapports du plomb émis par la fonderie ou associé aux aérosols (0.92 et 1.15) sont trop bas par rapport aux valeurs observées dans les horizons minéraux (1.194 à 1.221); ceci découle du fait que le plomb du socle rocheux n'est pas négligeable dans les sols minéraux, à cause des concentrations beaucoup plus basses de plomb total; il faut donc absolument tenir compte du plomb naturel, avec son rapport $^{206}Pb/^{207}Pb$ d'environ 1.25;

- *les mélanges binaires* aérosols industriels – socle rocheux *ou* fonderie Horne – socle rocheux *sont irréalistes :*

  le plomb de la fonderie Horne est presqu'aussi abondant que celui des aérosols industriels à 45 km de la fonderie (site 2, 46/54); bien qu'il soit 2.4 fois plus abondant que celui des aérosols à 8.7 km de la fonderie, la proportion de plomb d'aérosols n'en compte pas moins pour plus du quart du plomb total (site 1, 71/29); aucun mécanisme permettant de séparer l'un ou l'autre type de plomb de l'autre et de le transporter dans l'intervalle de sol minéral n'est concevable; il s'ensuit que le plomb de la fonderie et celui des aérosols forment ensemble une composante indissociable du plomb total des sols minéraux;

- *un mélange binaire* fonderie Horne + aérosols – socle rocheux *est satisfaisant :*

  les rapports $^{206}Pb/^{207}Pb$ des horizons organiques sus-jacents aux horizons minéraux varient de 1.045 à 0.987 pour l'amalgame *fonderie Horne + aérosols industriels*; il est justifié de faire de chacune de ces valeurs le pôle de systèmes binaires où l'autre pôle est le plomb du *socle rocheux*, à 1.25, puisque l'absence de fractionnement durant la mobilisation, le transport et la fixation de ^{206}Pb et ^{207}Pb est un des principes fondamentaux de la géochimie isotopique; les calculs permettent de montrer que l'amalgame *fonderie Horne + aérosols industriels* compterait pour 12 à 24 % du plomb présent dans les horizons minéraux (tableau 2); les proportions *fonderie / aérosols* étant connues à partir des horizons organiques, il est possible de définir les proportions des trois types de plomb dans les horizons minéraux; par exemple, pour le site 9 de Hou, les proportions *fonderie / aérosols* sont de 61/39 dans les horizons organiques, et la proportion *fonderie Horne + aérosols industriels / socle rocheux* est de 12/88 dans les horizons minéraux; il en découle que les 12 % de plomb *fonderie Horne + aérosols industriels* sont constitués à 61 % de plomb de fonderie et à 39 % de plomb d'aérosols, ce qui donne une distribution ternaire avec 7.3 % de plomb de la *fonderie Horne*, 4.7 % de plomb d'*aérosols industriels* canado-américains, et 88 % de plomb du *socle rocheux*.

Contributions de plomb anthropique : site Powell-Rouyn

Si on ajoute la possibilité d'une contamination locale, le plomb des sols du site minier Powell-Rouyn pourrait être un mélange quaternaire de plomb de fonderie, d'aérosols industriels, de sols minéraux et de culots plombifères. Cependant, on peut considérer un mélange ternaire défini comme suit :

source de plomb	*valeur du rapport $^{206}Pb/^{207}Pb$*
fonderie Horne + aérosols industriels	variable
laboratoire Powell	1.07
socle rocheux	1.25

Les deux sections précédentes ont permis de conclure que la composante *socle rocheux* ne joue véritablement un rôle que dans les horizons minéraux et que les proportions de plomb anthropique dans ces derniers horizons sont une simple transposition des proportions calculées dans les horizons organiques. Rien ne permet d'affirmer que les processus pédogénétiques aient pu être différents au site Powell, par rapport à ce qui se passe ailleurs autour de Rouyn-Noranda, ce qui permet de restreindre la discussion aux questions de proportions de plomb anthropique dans les horizons organiques.

L'examen des rapports $^{206}Pb/^{207}Pb$ montre qu'il faut procéder à des modifications locales des proportions *fonderie Horne / aérosols industriels* pour expliquer les rapports observés au site Powell-Rouyn, même en faisant l'hypothèse qu'il n'y a aucune contribution de plomb de laboratoire. Ces modifications ouvrent la porte, en théorie, à la possibilité d'une présence de plomb de laboratoire représentés par les culots plombifères.

L'argumentaire est basé sur les observations suivantes :

- *un mélange binaire* fonderie Horne + aérosols industriels – laboratoire Powell *n'est réaliste qu'en ajustant les proportions fonderie / aérosols :*

  le plomb de laboratoire Powell montre un rapport $^{206}Pb/^{207}Pb$ de 1.07, plus élevé que le rapport des sols organiques "normaux" de la région de Rouyn-Noranda, qui varient de 0.987 à 1.045 (tableau 2); on peut faire l'hypothèse que le rapport le plus bas à l'échelle régionale serait aussi de 0.987 au site minier Powell-Rouyn, et que toute contribution de plomb de laboratoire Powell augmenterait ce rapport; or, 11 des 21 horizons organiques montrent des rapports $^{206}Pb/^{207}Pb$ inférieurs à cette valeur plancher, ce qui exclut une contribution de plomb des culots plombifères; toutefois, la valeur plancher régionale de 0.987 pourrait être plus basse au site Powell-Rouyn, puisque qu'une variation régionale, au moins vers des valeurs plus grandes, est un fait documenté;

- *un mélange binaire* (fonderie Horne / aérosols industriels) modifié *pour tenir compte de la proximité du site Powell-Rouyn de la fonderie est nécessaire :*

le rapport $^{206}Pb/^{207}Pb$ de l'ensemble *fonderie Horne + aérosols industriels* varie avec les proportions du couple *fonderie Horne / aérosols industriels* et la proximité de la fonderie (tableau 2); le site miner Powell-Rouyn est plus près de la fonderie Horne que le site le plus rapproché étudié par Hou (2004) (~3 km *vs* 8.7 km pour son site 1), ce qui laisse tout l'espace requis pour abaisser les rapports isotopiques; dans l'hypothèse d'une contribution nulle de plomb de laboratoire, les calculs montrent que des proportions de plomb *fonderie Horne / aérosols industriels* devraient varier de 29/71 à 81/19 pour expliquer les variations de rapports de 0.964 à 1.083 des 21 échantillons d'horizons organiques du site Powell-Rouyn; la proportion moyenne, 69/31, se compare avantageusement à la proportion de 71/29 calculée au site le plus proche de la fonderie de Hou (2004).

On peut se passer du plomb de laboratoire Powell pour expliquer les rapports $^{206}Pb/^{207}Pb$ observés dans les échantillons de sols du site Powell-Rouyn, mais il est indispensable de moduler le rapport *fonderie Horne / aérosols industriels* pour en rendre compte. Comme l'augmentation des proportions de plomb de fonderie permet de diminuer le rapport $^{206}Pb/^{207}Pb$, il est pertinent d'examiner à quel point des ajouts additionnels pourraient compenser pour des ajouts de plomb de culots plombifères avec un rapport de 1.07. La section suivante fait le tour de cette question en examinant si ces ajouts pourraient se faire sans affecter la cohérence des données à l'échelle régionale.

Contributions maximales du plomb de laboratoire aux sols du site Powell-Rouyn

Le principal effet d'une contribution additionnelle de plomb de laboratoire aux sols du site Powell-Rouyn serait d'augmenter les quantités de plomb de la fonderie Horne et des aérosols industriels déjà en place tout en en modifiant les rapports $^{206}Pb/^{207}Pb$. Afin de déterminer si les valeurs observées de ces paramètres diffèrent de façon significative des valeurs attendues, les résultats obtenus au site Powell-Rouyn sont comparés aux résultats régionaux de Hou (2004), incluant son site 10 à 116 km de la fonderie Horne et les deux sites de Grande-Baleine localisés 800 km plus au nord.

Concentrations de plomb observées et attendues

Les concentrations de plomb dans les sols organiques de la région de Rouyn-Noranda montrent une belle relation log-log avec la distance prévalant entre le site et la fonderie Horne (figure 9). La ligne de régression illustrée dans le diagramme est construite en excluant les données de Grande-Baleine de Hou (2004) et les données du site Powell-

Rouyn. Dans le premier cas, rien ne permet d'affirmer que Grande-Baleine appartient au même univers de variation. Le plomb de son socle rocheux, différent de celui de la région de Rouyn-Noranda, suggére plutôt le contraire (figure 7). Dans le second cas, les résultats du site Powell-Rouyn sont ignorés parce qu'on veut justement savoir comment ils se positionnent au sein des variations régionales. La régression est donc construite avec les valeurs s'étalant entre 8.7 et 116 km, avec prolongement jusqu'à 2 km pour observer comment s'intègre les valeurs des sols du site Powell-Rouyn, à ~3 km de la fonderie.

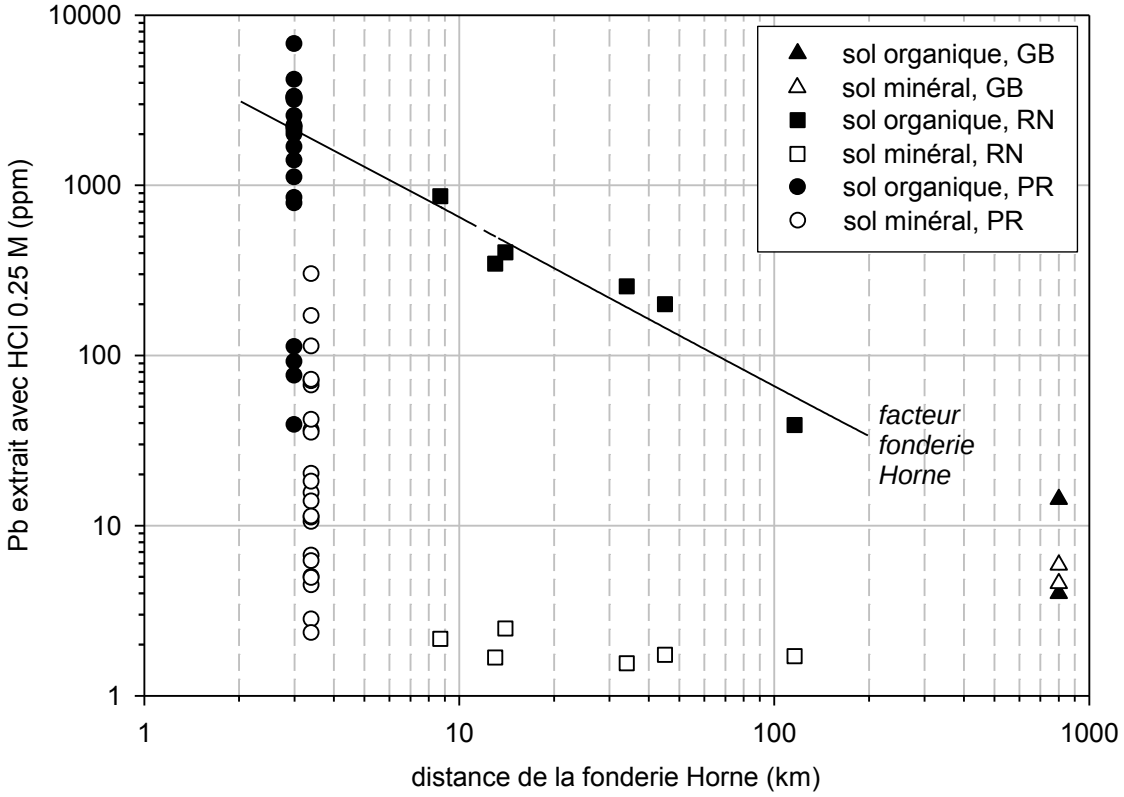

Figure 9. Variations des concentrations de Pb en fonction de la distance de la fonderie Horne dans les sols organiques et minéraux du secteur Grande-Baleine (GB), dans ceux de la région de Rouyn-Noranda (RN) (modifié de Hou, 2004) et dans ceux du site Powell-Rouyn (PR). Le calcul de la régression exclut les échantillons des sites Powell-Rouyn et Grande-Baleine.

Les concentrations de plomb des horizons organiques et minéraux des sols du site Powell-Rouyn se chevauchent au moins partiellement, ce qui n'est pas le cas pour les autres sites de la région de Rouyn-Noranda. Il s'agit toutefois d'un artifice attribuable au traitement des données, puisque les résultats de Powell-Rouyn comprennent 44 échantillons prélevés à 13 stations regroupées dans un rayon de moins de 200 m, alors

que ceux de la région de Rouyn-Noranda comptent 12 moyennes établies à partir de 53 échantillons de 6 stations regroupées dans un rayon de 116 km. L'étalement de Powell-Rouyn est plutôt un indice de la variance des données en un seul lieu, ce qui ne peut apparaître dans les moyennes régionales. Le chevauchement des résultats d'horizons organiques et d'horizons minéraux exprime la contribution significative du plomb anthropique qui s'ajoute *per descensum* au plomb du socle rocheux, à proximité de la fonderie Horne.

Ceci dit, les concentrations en plomb de la plupart des échantillons organiques du site Powell-Rouyn sont regroupées de part et d'autre de la ligne de régression. La moyenne géométrique de ce groupe, si on exclut les 4 valeurs plus basses, par ailleurs issues d'échantillons en position intermédiaire entre l'horizon organique de surface et le sol minéral sous-jacent, est de 2187 ppm Pb. Si on s'en tient uniquement aux échantillons de surface, la moyenne augmente à 2538 ppm. Ces valeurs sont dans les deux cas tout à fait comparables à la valeur de 2166 ppm Pb prédite par la fonction de régression.

Rapports $^{206}Pb/^{207}Pb$ observés et attendus

Les rapports $^{206}Pb/^{207}Pb$ des sols organiques de la région de Rouyn-Noranda, à l'écart du site Powell-Rouyn, montrent également une belle corrélation avec la distance de la fonderie Horne (figure 10). Comme précédemment, la ligne de régression exclut les résultats de Hou (2004) du secteur Grande-Baleine, et elle est extrapolée à partir de 8.7 km jusqu'à 2 km pour recouper la position du site Powell-Rouyn. Ici comme précédemment, les symboles attribués aux résultats de Hou (Rouyn-Noranda et Grande-Baleine) n'ont pas la même signification que les symboles des résultats de Powell-Rouyn (voir section précédente).

Comme dans le cas des concentrations, les rapports $^{206}Pb/^{207}Pb$ du plomb du site Powell-Rouyn sont tout à fait conciliables avec les variations régionales. Les valeurs s'étirent vers des rapports plus élevés, ce qui pourrait suggérer des proportions plus élevées de plomb d'aérosols industriels ($^{206}Pb/^{207}Pb$ = 1.15), voire de plomb de laboratoire Powell ($^{206}Pb/^{207}Pb$ = 1.07).

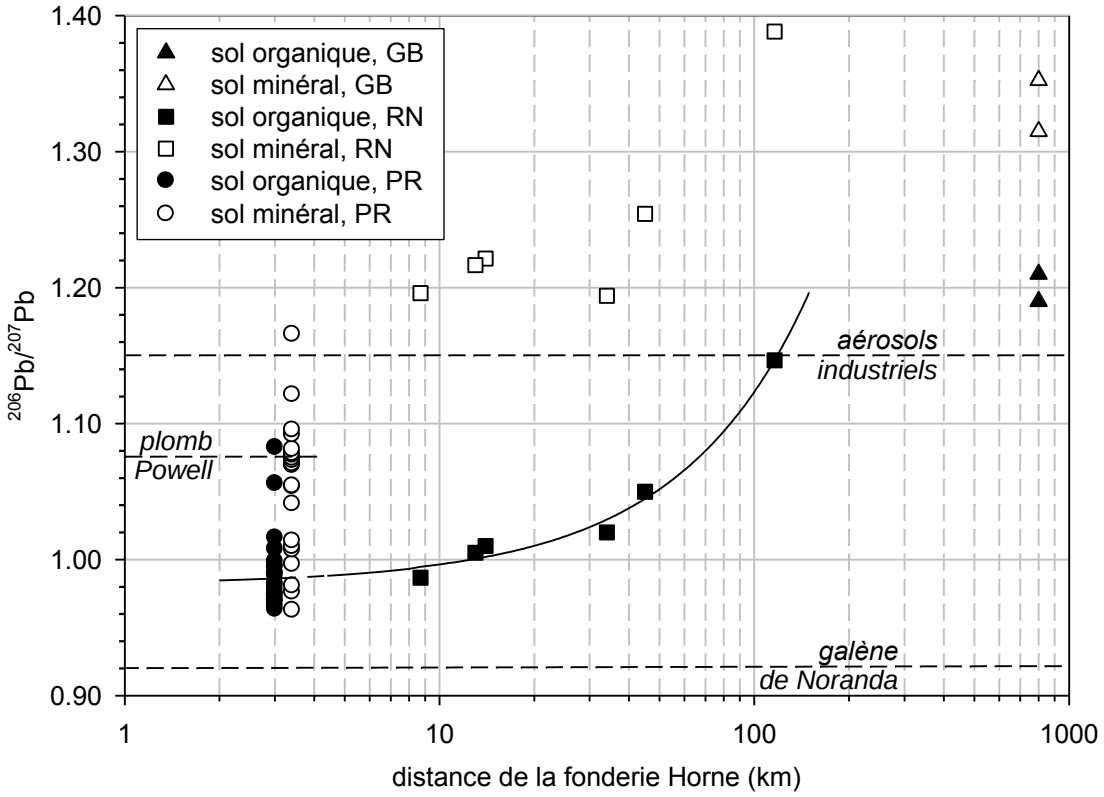

Figure 10. Variations des rapports $^{206}Pb/^{207}Pb$ avec la distance de la fonderie Horne et ligne de régression pour les horizons organiques dans les sols de la région de Rouyn-Noranda (RN) (modifié de Hou, 2004). Les échantillons du secteur Grande-Baleine (GB) et ceux du site Powell-Rouyn (PR) ne sont pas inclus dans la régression.

Si c'était le cas, il devrait y avoir corrélation directe entre les concentrations et les rapports isotopiques, l'ajout de plomb avec un rapport isotopique élevé contribuant à augmenter à la fois les concentrations et les rapports $^{206}Pb/^{207}Pb$. Cependant, la corrélation est inverse (voir les résultats détaillés en Appendice). Comme les petites concentrations sont le fait d'horizons minéraux qui montrent également de plus grandes proportions de plomb du socle rocheux à rapport élevé ($^{206}Pb/^{207}Pb$ = 1.25), cette tendance reflète vraisemblablement une proportion plus grande de matière minérale dans les échantillons. Pour éviter ce biais, on peut se limiter aux échantillons de surface. Le rapport $^{206}Pb/^{207}Pb$ de ces échantillons, excluant les horizons intercalés entre un

échantillon de surface et un sol minéral, est en moyenne de 0.980. Cette valeur se compare avantageusement à celle de 0.986 prédite par la fonction de régression.

CONCLUSION

Les rapports isotopiques $^{206}Pb/^{207}Pb$ du plomb des sols organiques et minéraux du site Powell-Rouyn s'avèrent une source d'information précieuse pour l'identification de sa provenance. Le rapport $^{206}Pb/^{207}Pb$ de sols minéraux exempts de toute contamination et représentatifs du socle rocheux, de 1.25, est très différent de celui des sources anthropiques suspectées, en l'occurrence le plomb de laboratoire Powell (1.07), le plomb des émissions de la fonderie Horne (0.92) et le plomb des aérosols industriels canado-américains (1.15).

Les rapports isotopiques des échantillons de sols organiques et minéraux définissent des lignes de mélange entre du plomb de socle rocheux, du plomb de la fonderie Horne et du plomb des aérosols industriels. Les calculs réalisés avec les rapports $^{206}Pb/^{207}Pb$ de ces 3 pôles montrent que les résultats obtenus sur le site Powell-Rouyn ne requièrent aucune composante de plomb de laboratoire Powell. Plus, les résultats ne sont pas compatibles avec la présence de quantités significatives d'un tel plomb. En fait, les sols du site Powell-Rouyn sont essentiellement affectés par du plomb de la fonderie Horne et du plomb des aérosols industriels canado-américains : les quantités et les proportions de l'un à l'autre sont tout à fait similaires à ce qui est observé dans les autres sols de la grande région de Rouyn-Noranda, à l'intérieur de variations principalement tributaires de la distance de la fonderie Horne.

Il découle des divers arguments discutés dans le présent document que le plomb de laboratoire Powell ne peut contribuer de quelque façon significative que ce soit à la contamination en plomb des échantillons analysés.

RÉFÉRENCES

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, 247–255.

Cheng, H., Zhang, G., Jiang, J. X., Li, X., Liu, X., Li, J., Zhao, Y., 2007. Organochlorine pesticides, polybrominated biphenyl ethers and lead isotopes during the spring time at the Waliguan Baseline Observatory, northwest China: Implication for long-range atmospheric transport. Atmospheric Environment, 41, 4734–4747.

Deloule, D., Gariépy, C., Dupré, B., 1989. Metallogenesis of the Abitibi Greenstone belt of canada: a contribution from the analysis of trace lead in sulfide minerals. Canadian Journal of Earth Sciences, 26, 2529-2540.

Dessau-Soprin, 2004. Lac Properties – Restauration environnementale de l'aire No. 2. Figure 4.

Faure, G., 1977. Principles of isotopes geology. John Wiley & Sons, Toronto, 464 p.

Franklin, J.M., Roscoe, S.M., Loveridge, W.D., Sangster, D.F., 1987. Lead isotope studies in Southern and Superior Provinces, Canada. Geological Survey of Canada, Paper 351.

Hou, X., 2004. Signature isotopique du plomb pour le marquage de la contamination des sols à proximité d'une fonderie de métaux, nord-ouest du Québec, Canada. Mémoire de maîtrise en Sciences, Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique, 62 p.

Hou, X., Parent, M., Savard, M.M., Bégin, C., Marion, J., Tassé, N., 2006. Pb concentrations and isotope ratios in the exchangeable fraction – Tracing soil contamination near a copper smelter. Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis, 6, 229-236.

Kurkjian, R., Dunlap, C, Flegal, A.R., 2002. Lead isotope tracking of atmospheric response to postindustrial conditions in Yerevan, Armenia. Atmospheric Environment, 36, 1421–1429.

Kurkjian, R., Dunlap, C, Flegal, A.R., 2004. Long-range downstream effects of urban runoff and acid mine drainage in the Debed River, Armenia: insights from lead isotope modeling. Applied Geochemistry, 19, 1567–1580.

SCWG (Soil Classification Working Group), 1998. The Canadian System of Soil Classification. NRC Research Press, 3rd ed., Ottawa, 187 p.

Sturges, W.T., Barrie, L.A., 1987. Lead 206/207 isotopes ratios in the atmosphere of North America as tracers of U.S. and Canada emissions. Nature, 239, 144-146.

Tassé, N., 2005. Lead in the soils of the Powell Rouyn Mine site. Rapport confidentiel présenté à Lac Properties Inc., 19 p.

Tassé, N., 2006. Tracking Source of Lead Contamination by its Isotopic Composition : the Powell-Rouyn Mine Site. Rapport confidentiel présenté à Lac Properties Inc., 32 p.

APPENDICE

Description des échantillons

LÉGENDE

STATION d'échantillonnage (coordonnées) :
Localisation sur le terrain en figure 3

No.	profondeur (cm)	
		horizons organiques non différenciés (SCWG, 1998)
		horizons minéraux non différentiés

CREUSETS DE COUPELLATION

PWR06-12 : échantillons individuels

12.1 à 12.4	petits	densité approximative de 11 échantillons :
12.5 & 12.6	moyens	variation de 3.0 à 4.6 g/cm^3
12.7	gros	moyenne de 3.7 g/cm^3

PWR05-03 : échantillons composites

MA1	-	composite 1a
MA1	-	composite 1b

ENVIRONNEMENT OXYDANT *VS* RÉDUCTEUR

PWR06-1 (17644858E 5347269N) :
profil oxydé 100 m à l'E & en aval du secteur excavé; sec & boisé

1.1	0-7	humus (L) avec 10 % de radicelles & racines <1 mm
1.2	7-15	humus (F) avec 15 % de roche effritée; traces de charbon
1.3	15-35	silt sablonneux + cailloux et blocs, brun-rouille; 3 % de racines et radicelles
1.4	35-47	silt sablonneux + gravier, verdâtre & brun rouille; traces d'organiques, sans racines
1.5	47-52+	argile silteuse, beige grisâtre; traces d'organiques fibreuses

PWR06-2 (17644827E 5347250N) :
profil réduit 65 m à l'E & en aval du secteur excavé; humide & boisé

2.1	0-8	humus (F) avec 15 % de radicelles (surtout) & racines <1 mm; traces de sable
2.2	8-20	humus (F à H) avec 1 % de roche effritée et traces d'oxyhydroxydes
2.3	20-35+	sable avec cailloux et blocs, gris; traces de racines

STATIONS EN AVAL DU SECTEUR EXCAVÉ

PWR06-5 (17644783E 5347215N) :
12 m à l'E & en aval du secteur excavé; S d'une zone déboisée

5.1	0-9	humus (F) avec 1 % de sable et 20 % de radicelles et racines < 1 mm
5.2	9-18	humus (F à H) avec 5 % de sable de roche effritée
5.3	18-30+	sable grossier avec quelques cailloux arrondis et 5-10 % d'organiques

PWR06-4 (17644789E 5347225N) :
25 m à l'E & en aval du secteur excavé; S d'une zone déboisée

4.1	0-8	humus (L) avec 10 % de radicelles (surtout) & racines <1 mm
4.2	8-16	humus (F à H) avec 10 % de sable de roche effritée et tr d'oxyhydroxydes
4.3	16-28	sable grossier avec quelques cailloux arrondis, gris brunâtre foncé, et 15 % d'organiques
4.4	28-35+	sable très grossier avec quelques cailloux arrondis et 3 % d'organiques

PWR06-3 (17644794E 5347230N) :
33 m à l'E & en aval du secteur excavé; S d'une zone déboisée

3.1	0-8	humus (L) avec 10 % de radicelles (surtout) & racines <1 mm; plusieurs aiguilles d'épinette
3.2	8-20	humus (F) avec 5 % de sable et particules ligneuses
3.3	20-35	sable grossier avec quelques cailloux arrondis, gris foncé, et 20 % d'organiques
3.4	35-40+	sable grossier avec quelques cailloux arrondis, gris foncé, et 5 % d'organiques

PWR05-02 (176644810E 5347463N) :
39 m à l'E & en aval du secteur excavé; S d'une zone déboisée

MA1	0-5	humus, avec 50 % de racines (1-3 mm) & radicelles
MA2	15-20	sable grossier avec gravier & 5-10 % d'organiques argileuses avec 2-3 % de racines et radicelles
MA3	25-30	sable grossier avec gravier & 20 % d'organiques argileuses avec 1-2 % de racines et radicelles

STATIONS TRANSVERSALES AU DRAINAGE DU SECTEUR EXCAVÉ

PWR06-6 (17644749E 5347216N) :
4 m au NE du secteur excavé; bordure d'une zone déboisée

6.1	0-12	humus (F) avec 10 % de racines < 1-2 mm et radicelles
6.2	12-26	humus (H) avec 5 % de gravier avec oxyhydroxydes et 2 % de racines < 1-2 mm et radicelles; tr charbon
6.3	26-31+	sable grossier avec quelques cailloux arrondis, gris brunâtre; 5 % d'organiques

PWR06-7 (17644743E 5347220N) :
13 m au NE du secteur excavé; bordure d'une zone déboisée

7.1	0-10	humus (L) avec 15 % de radicelles (surtout) & racines <1 mm
7.2	10-12/10-16	lit lenticulaire d'argile, beige grisâtre, avec 10 % de radicelles & brindilles;
7.3	14-26	silt organique, gris brunâtre foncé, avec racines
7.4	26-31+	silt organique, gris brunâtre foncé, avec racines

PWR06-8 (17644735E 5347225N) :
23 m au NE du secteur excavé, quelques dizaines de cm plus haut; bordure d'une zone déboisée

8.1	0-11	humus (L) avec 20 % de radicelles (surtout) & racines <1 mm; peu humifié
8.2	11-29	sable silteux, gris, avec 10 % d'organiques
8.3	29-37+	silt argileux, gris, avec 3 % de radicelles

PWR06-11 (17644752E 5347206N) :
mur NE du secteur excavé

11.1	0-7	humus (L) avec 15 % de radicelles (surtout) & racines <1 mm
11.2	7-14	humus (F) avec 2 % de sable de roche effritée
11.3	14-29+	roche effritée et cailloux anguleux avec 40 % d'organiques (surtout radicelles)

STATIONS POUR LE BRUIT DE FOND

PWR06-9 (17644628E 5347214N) :
isolé, à l'écart du drainage de la zone d'infrastructure, 125 m à l'W du secteur excavé

9.1	0-4	humus (L) avec 1 % de gravier
9.2	4-13	sable grossier avec quelques cailloux anguleux et 5 % d'organiques
9.3	13-21	sable de roche effritée, gris

PWR06-10 (17644740E 5347028N) :
isolé, dans le drainage de la zone d'infrastructure, 175 m au S du secteur excavé

10.1	0-8	humus (L) avec 20 % de radicelles (surtout) & racines <1 mm
10.2	8-31	humus (F) avec tr sable
10.3	31-38+	sable avec quelques cailloux arrondis, gris brunâtre foncé, et 20 % d'organiques

PWR05-01 (176644802E 5347493N) :
isolé, 20 m au N du secteur excavé

MA1	0-5	humus, avec 50 % de racines (environ 1 mm) et radicelles; tr argile
MA2	5-10	silt argileux brun avec 10 % de racines & 5 % d'organiques (surtout radicelles); tr charbon
MA3	10-26	silt argileux noir avec 5 % de racines & 15 % d'organiques (radicelles et particulaire); un peu de gravier

Préparation des échantillons

Tous les échantillons ont été séchés à l'air libre, à température ambiante. Les racines et radicelles ont été enlevées avant un tamisage sur tamis de 0.5 mm (échantillons organiques) et 0.063 mm (échantillons minéraux).

Les fractions fines ont été soumises à une procédure d'extraction partielle comme suit :

- pesée d'environ 0.5 g de sol dans une bombe au Téflon;
- ajout de 10 ml de HCl 0.25 M;
- fermeture de la bombe et réaction pendant 2 heures dans un bain d'eau à 90°C;
- refroidissement, transfert dans une éprouvette et volume complété à 50 ml avec de HCl 0.25 M;
- centrifugation et filtration sur membrane de 0.45 µm;
- dosage du plomb total puis dilution à environ 50 ppb pour dosage des isotopes par ICP-MS.

Résultats analytiques

Station	Échantillon	Type	Pb (ppm)	$^{204}Pb/^{206}Pb$	$^{206}Pb/^{208}Pb$	$^{206}Pb/^{207}Pb$
PWR06-01	1.1	organique	2236	0.0685	0.4249	0.9903
	1.2	organique	112	0.0661	0.4331	1.0162
	1.3	minéral	6.64	0.0612	0.4530	1.0781
	1.4	minéral	6.17	0.0608	0.4563	1.0920
	1.5	minéral	2.33	0.0472	0.5294	1.3320
PWR06-02	2.1	organique	1676	0.0677	0.4270	0.9988
	2.2	organique	840	0.0702	0.4164	0.9699
	2.3	minéral	2.81	0.0559	0.4759	1.1660
PWR06-03	3.1	organique	2171	0.0685	0.4239	0.9902
	3.2	organique	91.3	0.0667	0.4314	1.0080
	3.3	minéral	20.1	0.0679	0.4262	0.9967
	3.4	minéral	13.8	0.0669	0.4308	1.0097
PWR06-04	4.1	organique	2208	0.0687	0.4233	0.9886
	4.2	organique	75.7	0.0626	0.4477	1.0561
	4.3	minéral	11.1	0.0631	0.4458	1.0545
	4.4	minéral	10.5	0.0640	0.4421	1.0411
PWR06-05	5.1	organique	2087	0.0699	0.4188	0.9705
	5.2	organique	1392	0.0676	0.4263	0.9946
	5.3	minéral	18.1	0.0628	0.4472	1.0541
PWR06-06	6.1	organique	1988	0.0694	0.4207	0.9788
	6.2	organique	38.9	0.0608	0.4552	1.0827
	6.3	minéral	4.98	0.0601	0.4568	1.0955
PWR06-07	7.1	organique	783	0.0692	0.4206	0.9824
	7.2	minéral	70.4	0.0612	0.4520	1.0695
	7.3	minéral	35.0	0.0612	0.4531	1.0746
	7.4	minéral	4.44	0.0619	0.4508	1.0698
PWR06-08	8.1	organique	3240	0.0697	0.4211	0.9757
	8.2	minéral	66.5	0.0668	0.4306	1.0073
	8.3	minéral	41.8	0.0617	0.4634	1.0813
PWR06-09	9.1	organique	3306	0.0699	0.4201	0.9742
	9.2	minéral	299	0.0708	0.4155	0.9630
	9.3	minéral	15.5	0.0692	0.4214	0.9809
PWR06-10	10.1	organique	3270	0.0693	0.4234	0.9822
	10.2	organique	2543	0.0711	0.4163	0.9636
	10.3	minéral	113	0.0698	0.4196	0.9762
PWR06-11	11.1	organique	3158	0.0700	0.4196	0.9739
	11.2	organique	1110	0.0676	0.4277	0.9954
	11.3	minéral	170	0.0663	0.4322	1.0140
PWR06-12	12.1	culot	31526	0.0602	0.4570	1.0808
	12.2	culot	21815	0.0610	0.4549	1.0622
	12.3	culot	42234	0.0628	0.4510	1.0388
	12.4	culot	78746	0.0623	0.4508	1.0434
	12.5	culot	18649	0.0603	0.4574	1.0733
	12.6	culot	13155	0.0591	0.4621	1.0921
	12.7	culot	28833	0.0594	0.4617	1.0905

Station	Échantillon	type	Pb (ppm)	$^{204}Pb/^{206}Pb$	$^{206}Pb/^{208}Pb$	$^{206}Pb/^{207}Pb$
PWR05-01	MA1	organique	6749	0.0701	0.4172	0.9696
	MA2	minéral	71.7	0.0616	0.4525	1.0706
	MA3	minéral	11.3	0.0611	0.4531	1.0769
PWR05-02	MA1	organique	4160	0.0708	0.4161	0.9659
	MA2	minéral	36.2	0.0617	0.4501	1.0731
	MA3	minéral	4.91	0.0584	0.4631	1.1215
PWR05-03	composite	culot	38911	0.0601	0.4581	1.0759
	composite	culot	48008	0.0599	0.4580	1.0783