UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

IMPACTS DE L'EXPLOITATION D'UNE MINE DE SOUFRE À CIEL OUVERT SUR L'ENVIRONNEMENT DANS LES MONTAGNES CĂLIMANI, ROUMANIE

MÉMOIRE
PRÉSENTÉ
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN SCIENCES DE L'ENVIRONNEMENT

PAR
KARELLE TROTTIER

JANVIER 2022

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.04-2020). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

REMERCIEMENTS

Faire, terminer et réussir une maîtrise en pandémie sera définitivement un accomplissement que même moi, à plusieurs moments, je n'aurais pas cru réussir à accomplir.

Je tiens donc à remercier principalement les personnes qui sont à la base de ce projet: David Widory et Daniel Germain. Ils m'ont permis de réaliser cette maîtrise et m'ont fait grandement confiance tout au long du processus, peut-être un peu trop, même ! Sans eux, et leurs expertises propres, je n'y serais pas arrivée.

Je dois aussi remercier André Poirier qui, malgré mes nombreuses questions, mes erreurs et mes découragements, a su m'épauler et m'aider. J'ai pu cheminer en tant que personne grâce à toi. Je me rappellerai toujours le jour où tu m'as dit que le mieux était l'ennemi du bien, cette citation me suivra maintenant toute ma vie. Mon côté perfectionniste a été une force autant qu'une faiblesse au courant de cette maîtrise et tu as su me remettre les idées en place. Je tiens aussi à remercier Julien Gogot qui a toujours été présent pour répondre à des petites questions et à rendre simple l'utilisation de la salle blanche malgré la pandémie qui compliquait tout !

Ana Ianas est définitivement le coup de cœur de cette maîtrise. Son aide précieuse sur le terrain, ses savoirs indispensables sur l'histoire de la Roumanie et sa dextérité avec ArcGis m'ont grandement aidée. La Roumanie est définitivement un pays à visiter!

Enfin, cette maîtrise n’aurait pas pu aboutir sans le soutien précieux de mes collègues à l’université, mes ami(e)s et ma famille. Je pense entre autres à Fanny, Annie-Pier, Jérôme, le groupe Les Tourbeux (Pénélope, Camille et Léonie), mes collègues du local étudiant PK7540 (pour le peu de temps que ça a duré!), ma sœur Méloé et ma belle-sœur Anouk, ma mère Loane et ma belle-mère Nathalie. Je remercie aussi mes amies de longue date, Jeanne et Pascale, pour leurs encouragements et leurs oreilles pour m’écouter chialer. Je tiens à remercier en particulier Pierre Taillardat, qui m'a permis d'être plus sûre de moi et qui m'a véhiculé de nombreuses aptitudes autant sur le terrain qu'au niveau intellectuel. Il sera toujours mon modèle et mon exemple à suivre.

Une dernière phrase pour remercier Guillaume, mon amoureux, une chance qu’il était là, patient dans mes pires moments comme dans les meilleurs. Cette maîtrise est en partie terminée grâce à toi.

DÉDICACE

À tous ceux et celles qui ont besoin de le lire :

« *Le mieux est l'ennemi du bien* »
Montesquieu

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES viii

LISTE DES TABLEAUX xii

LISTE DES ÉQUATIONS xiv

LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES xv

LISTE DES SYMBOLES ET DES UNITÉS xvii

RÉSUMÉ xviii

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I PRÉSENTATION ET INTRODUCTION À LA RECHERCHE 3

1.1 Sources potentielles de plomb 3

1.1.1 Sources potentielles de plomb dans l'Europe de l'Est 3
1.1.2 Fond pédogéochimique naturel 8

1.2 L'usage des isotopes du plomb comme traceur de sources 9

1.3 Site d'étude 10

1.3.1 Origine du massif Călimani 10
1.3.2 Historique de l'exploitation minière 11
1.3.3 Géologie 14
1.3.4 Historique des mouvements gravitaires 16
1.3.5 Impacts environnementaux 19

1.4 Objectifs de la recherche 20

CHAPITRE II MÉTHODES D'ÉCHANTILLONNAGE ET D'ANALYSE 22

2.1 Échantillonnage 22

2.1.1 Stratégie d'échantillonnage 22
2.1.2 Méthodes d'échantillonnage 27
2.2 Analyse en laboratoire 29
2.2.1 Tests de digestion ou de lessivage 30
2.2.2 Préparation des échantillons 33
2.2.3 Analyse des concentrations en métaux des sédiments, des particules en suspension et de la phase dissoute de l'eau 35
2.2.4 Analyse des rapports isotopiques du plomb 36
2.2.5 Analyse des concentrations en métaux des sédiments, des particules en suspension et de la phase dissoute de l'eau 40
2.3 Analyse statistique 41
2.3.1 Indice de pollution 41
2.3.2 Matrice de corrélation de Pearson 42
2.3.3 Représentation du bassin de rétention 43

CHAPITRE III RÉSULTATS 44
3.1 Concentrations en métaux des matrices 45
3.1.1 Sédiments et terrils miniers 45
3.1.2 Particules en suspension de l'eau 52
3.1.3 Phase dissoute de l'eau 53
3.2 Facteurs d'enrichissement 59
3.2.1 Sédiments 59
3.2.2 Particules en suspension de l'eau 62
3.3 Rapports isotopiques du plomb 64
3.3.1 Sédiments et terrils miniers 64
3.3.2 Particules en suspension de l'eau 68
3.3.3 Phase dissoute de l'eau 69

CHAPITRE IV DISCUSSION 73
4.1 Composition physico-chimique et origines des sédiments 73
4.2 Composition physico-chimique et origines des particules en suspension 85
4.3 Composition physico-chimique et origine de la phase dissoute de l'eau 90
4.4 Comparaison entre les phases étudiées 95

CONCLUSION 100

ANNEXE A REVUE LITTÉRAIRE DES SOURCES DE PLOMB, LES RAPPORTS ISOTOPIQUES ET LES RÉFÉRENCES 104

ANNEXE B PROTOCOLES POUR LES CINQ TESTS DE LESSIVAGE ET DE DIGESTION, PROTOCOLE POUR LA SÉPARATION DU PLOMB 117

ANNEXE C LIMITES DE DÉTECTION DE LA MÉTHODE ET DONNÉES DES STANDARDS 124

ANNEXE D BASE DE DONNÉES DES CONCENTRATIONS CORRIGÉES DANS LES SÉDIMENTS ET LA PHASE DISSOUTE 130

ANNEXE E MATRICES DE CORRÉLATION 138

ANNEXE F GRAPHIQUES DES FACTEURS D'ENRICHISSEMENT (EF) POUR LES SÉDIMENTS ET LES PARTICULES EN SUSPENSION 141

ANNEXE G BASE DE DONNÉES DES VALEURS DES FACTEURS D'ENRICHISSEMENT (EF) POUR LES SÉDIMENTS ET LES PARTICULES EN SUSPENSION 146

ANNEXE H BASE DE DONNÉES DES RAPPORTS ISOTOPIQUES 151

RÉFÉRENCES 155

LISTE DES FIGURES

Figure Page

Figure 1.1 Rapports isotopiques du Pb des industries minières et des chaînes de montagnes de la Roumanie. 5
Figure 1.2 Rapports isotopiques des sources de Pb entourant la Roumanie. Les cercles verts indiquent des régions naturelles, les cercles gris indiquent les sources anthropiques. Voir références à l'annexe A. 7
Figure 1.3 Cartographie du secteur avant (gauche) et après (droite) l'exploitation de la mine (modifiée de Teodor (2012)). 12
Figure 1.4 Carte de l'occupation du sol de la zone affectée par l'activité minière (Pop, 2012). 13
Figure 1.5 Carte géologique du site d'étude (Données de Ovejanu *et al.*, 2011). 15
Figure 1.6 Géomorphologie du terril minier Pinul et ses mouvements gravitaires avant les mesures de réhabilitation (Surdeanu *et al.*, 2011). 17
Figure 2.1 Site d'étude et points d'échantillonnage.Pour alléger la figure, les échantillons CWx (où x est un numéro) ont été nommés Cx. 23
Figure 2.2 Photographies du point d'échantillonnage GH3. © Daniel Germain (gauche) et Karelle Trottier (droite). 27
Figure 2.3 Résultats des cinq tests de mise en solution sur deux échantillons de sédiments. Les barres d'erreur représentent l'erreur standard relative sur 10 ans du standard interne CGPb1. 31
Figure 3.1 Concentrations de dix métaux (ppm) dans les sédiments en fonction de la distance du terril minier Pinul : A) fer et manganèse, B) chrome et nickel, C) aluminium et soufre, D) arsenic et sélénium et E) cadmium et plomb. L'axe y pour les figures A et E est en $\log_{10}$. La droite horizontale représente la valeur de l'UCC (Rudnick et Gao, 2014). Pour Cr, Ni, Al, As et Se, la valeur de l'UCC était trop grande. 46
Figure 3.2 Rapports des concentrations [Al]/[Pb] en fonction de la distance du terril minier Pinul dans les échantillons de sédiments. La droite en gris représente ce même rapport, mais dans l'UCC. L'axe y est en $\log_{10}$. 51
Figure 3.3 Rapports des concentrations [Al]/[Pb] en fonction de la distance du terril minier Pinul dans les particules en suspension de l'eau. L'axe y est en $\log_{10}$. La droite en gris représente le rapport dans l'UCC et en jaune, dans le signal naturel. 52

Figure 3.4 Concentrations de dix métaux (mg/L) en fonction de la distance du terril minier Pinul dans la phase dissoute de l'eau : A) fer et manganèse, B) chrome et nickel, C) aluminium et soufre, D) arsenic et sélénium, E) cadmium et plomb. L'axe y est en $\log_{10}$. Les droites pointillées représentent les normes de qualité de l'eau potable de l'OMS. Les droites pleines représentent les données du signal naturel local. 53
Figure 3.5 Rapports des concentrations [Al]/[Pb] en fonction de la distance du terril minier Pinul dans les échantillons d'eau filtrée. La droite grise représente le rapport dans l'UCC et la jaune, dans le signal naturel. L'axe y est en $\log_{10}$. 57
Figure 3.6 Facteurs d'enrichissement (EF) du Pb dans les sédiments en fonction de la distance du terril minier Pinul. L'axe y est en $\log_{10}$. Les droites horizontales en jaune et rouge représentent EF = 2 et EF=10. Si EF > 10 = enrichi, 2< EF <10 = modérément enrichi, EF<2 = non enrichi. 59
Figure 3.7 Carte d'interpolation des facteurs d'enrichissement du Pb des sédiments de surface (A) et des concentrations en Pb (B) dans le bassin de rétention Pinul. Les lignes de contour sont à des intervalles de EF = 0,5 et [Pb] = 0,1 ppm. 61
Figure 3.8 Facteurs d'enrichissement (EF) du Pb dans les particules en suspension en fonction de la distance du terril minier Pinul. L'axe y est en $\log_{10}$. Les droites horizontales en jaune et rouge représentent EF = 2 et EF=10. Si EF > 10 = enrichi, 2< EF <10 = modérément enrichi, EF<2 = non enrichi. 62
Figure 3.9 Rapports isotopiques $^{207}Pb/^{206}Pb$ des sédiments en fonction de la distance du terril minier Pinul. Les barres d'erreur (±0,0002) sont sous les triangles. La droite horizontale en gris représente le rapport isotopique de l'UCC. 65
Figure 3.10 Carte d'interpolation des rapports isotopiques $^{207}Pb/^{206}Pb$ (A) et des rapports isotopiques $^{208}Pb/^{206}Pb$ (B) des sédiments de surface dans le bassin de rétention Pinul. ($^{207}Pb/^{206}Pb \pm 0,0002$, $^{208}Pb/^{206}Pb \pm 0,0005$). 66
Figure 3.11 Rapports isotopiques $^{207}Pb/^{206}Pb$ en fonction de la distance du terril minier Pinul des particules en suspension de l'eau. La droite en gris représente le rapport isotopique de l'UCC et en jaune, la valeur du signal naturel. Les barres d'erreur sont sous les carrés. 68
Figure 3.12 Rapports isotopiques $^{207}Pb/^{206}Pb$ en fonction de la distance du terril minier Pinul des échantillons de la phase dissoute de l'eau. La droite en gris représente le rapport isotopique de l'UCC. L'encadré jaune représente les valeurs du signal naturel. Les barres d'erreur sont sous les cercles. 70
Figure 3.13 Gammes des rapports isotopiques $^{207}Pb/^{206}Pb$ des particules en suspension, des terrils miniers, des sédiments et de la phase dissoute de l'eau. 71

Figure 4.1 Rapports isotopiques $^{207}Pb/^{206}Pb$ en fonction des rapports isotopiques $^{208}Pb/^{206}Pb$ des échantillons de sédiments. Les barres d'erreur sont < aux triangles. 77
Figure 4.2 Rapports isotopiques $^{207}Pb/^{206}Pb$ en fonction du rapport des concentrations [Al]/[Pb] des échantillons de sédiments. Les barres d'erreur sont < triangles. Les droites pointillées indiquent la contribution des sources. 79
Figure 4.3 Pourcentages (%) de contribution du terril minier Pinul dans les échantillons de sédiments en fonction de la distance du terril minier, en km. 82
Figure 4.4 Rapports isotopiques $^{207}Pb/^{206}Pb$ en fonction des rapports isotopiques $^{208}Pb/^{206}Pb$ des particules en suspension de l'eau. 86
Figure 4.5 Rapports isotopiques $^{207}Pb/^{206}Pb$ en fonction des rapports de concentrations [Al]/[Pb] des particules en suspension de l'eau. Les droites pointillées indiquent la contribution des sources. 88
Figure 4.6 Rapports isotopiques $^{207}Pb/^{206}Pb$ en fonction des rapports isotopiques $^{208}Pb/^{206}Pb$ des eaux filtrées. 93
Figure 4.7 Rapports isotopiques $^{207}Pb/^{206}Pb$ en fonction des rapports de concentration [Al]/[Pb] de la phase dissoute de l'eau. Les droites pointillées indiquent la contribution des sources. 94
Figure 4.8 Rapports isotopiques $^{207}Pb/^{206}Pb$ de la phase dissoute de l'eau en fonction des rapports isotopiques $^{207}Pb/^{206}Pb$ des particules en suspension. La droite noire représente le rapport 1 :1. 96
Figure 4.9 Rapports isotopiques $^{207}Pb/^{206}Pb$ des particules en suspension de l'eau en fonction des rapports isotopiques $^{207}Pb/^{206}Pb$ des sédiments. La droite noire représente le rapport 1 :1. 97
Figure 4.10 Rapports isotopiques $^{207}Pb/^{206}Pb$ de la phase dissoute de l'eau en fonction des rapports isotopiques $^{207}Pb/^{206}Pb$ des sédiments. La droite noire représente le rapport 1 :1. 98
Figure E. I Matrice de corrélation des métaux dans la phase dissoute de l'eau. n=21. 139
Figure E. II Matrice de corrélation des facteurs d'enrichissement de tous les métaux analysés dans les sédiments. n=62 139
Figure E. III Matrice de corrélation des facteurs d'enrichissement de tous les métaux analysés pour les matières en suspension. n=21 140
Figure F. I Facteurs d'enrichissement (EF) dans les sédiments en fonction de la distance du terril minier (km). L'axe y est en log_{10} 142
Figure F. II Facteurs d'enrichissement (EF) des particules en suspension en fonction de la distance du terril minier (km). L'axe des y est en log_{10} pour tous sauf A). 143
Figure F. III Rapports isotopiques $^{207}Pb/^{206}Pb$ en fonction des EF dans les sédiments. 144

Figure F. IV Rapports isotopiques $^{207}Pb/^{206}Pb$ en fonction des EF dans les particules en suspension. 145

LISTE DES TABLEAUX

Tableau Page

Tableau 2.1 Information sur les méthodes de mise en solution des sédiments et des filtres. 31
Tableau 2.2 Moyenne des résultats sur 10 ans de la mesure des rapports isotopiques du standard interne CGPB1 et l'écart-type sur le MC-ICP-MS, UQAM. 38
Tableau 2.3 Rapports isotopiques et précision (%) des rapports isotopiques des standards analysés pour la courbe d'étalonnage dans l'analyse des échantillons de la phase dissoute de l'eau sur HR-ICP-MS, UQAM. 39
Tableau 3.1 Données statistiques des concentrations en ppm analysées dans les sédiments provenant de la coulée de débris, du bassin de rétention et de la rivière Neagra ainsi que les données de l'UCC. 48
Tableau 3.2 Données statistiques des concentrations en ppm analysées dans les sédiments des terrils miniers ainsi que les données de l'UCC. 49
Tableau 3.3 Données statistiques des concentrations en métaux analysés dans la phase dissoute de l'eau, dans le signal naturel ainsi que les valeurs des critères de qualité de l'eau potable de l'OMS (2017). 56
Tableau 3.4 Rapports isotopiques des sédiments des quatre terrils miniers. 67
Tableau A. I Revue littéraire des sources de plomb, leurs rapports isotopiques et les références associées de l'Europe. 104
Tableau C. I Limites de détection de la méthode (MDL) pour les concentrations des métaux analysés sur un Agilent 8900 ICP-QQQ avec MS/MS à l'Université de Montréal. 125
Tableau C. II Moyenne des standards OPR2, CALA4 et SLRS6 lors de l'analyse des échantillons d'eau (phase dissoute et particulaire) et des sédiments analysés sur un Agilent 8900 ICP-QQQ avec MS/MS à l'Université de Montréal. 127
Tableau D. I Concentrations (ppm) des métaux dans les sédiments. 131
Tableau D. II Concentrations (mg/L) dans les échantillons de sédiments lessivés par l'eau Milli-Q (terrils miniers, géologie locale). 135
Tableau D. III Concentration (mg/L) corrigées des métaux dans la phase dissoute de l'eau. 136

Tableau G. I Facteurs d'enrichissements dans les sédiments mis en solution par de l'HBr. 147
Tableau G. II Facteurs d'enrichissement dans les sédiments mis en solution par de l'eau Milli-Q. 149
Tableau G. III Facteurs d'enrichissement dans les particules en suspension mises en solution avec de l'HBr. 150
Tableau H. I Rapports isotopiques $^{207}Pb/^{206}Pb$, $^{208}Pb/^{206}Pb$ et $^{206}Pb/^{207}Pb$ dans les sédiments. 151
Tableau H. II Rapports isotopiques $^{207}Pb/^{206}Pb$, $^{208}Pb/^{206}Pb$ et $^{206}Pb/^{207}Pb$ dans les particules en suspension. 153
Tableau H. III Rapports isotopiques $^{207}Pb/^{206}Pb$, $^{208}Pb/^{206}Pb$ et $^{206}Pb/^{207}Pb$ dans la phase dissoute de l'eau. 154

LISTE DES ÉQUATIONS

Équation Page

2.1 Calcul des facteurs d'enrichissement. 42

LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES

$CaCl_2$	Chlorure de calcium
CALA	*Canadian Association for Laboratory Accreditation*
CH_3COOH	Acide acétique
CZE	République tchèque
DEU	Allemagne
DMA	Drainage minier acide
EF	*Enrichment factor* (Facteur d'enrichissement)
EGY	Égypte
EPA	*Environmental Protection Agency*
ETM	Éléments traces métalliques
FGN	Fond géochimique naturel
FPGN	Fond pédogéochimique naturel
H_2	Dihydrogène
HBr	Acide bromhydrique
HCl	Acide chloridrique
HDPE	*High-density polyethylene* (Polyéthylène à haute densité)
He	Hélium
HNO_3	Acide nitrique
HR-ICP-MS	*High resolution Inductively coupled-plasma mass spectrometry* (Spectromètre de masse par plasma à couplage inductif haute résolution)
HUN	Hongrie
ICP-MS	*Inductively coupled-plasma mass spectrometry* (Spectromètre de masse par plasma à couplage inductif)
ISR	Israël
ITA	Italie
MAR	Maroc
MC-ICP-MS	*Multicollector-Inductively coupled-plasma mass spectrometry* (Multicollecteur - Spectromètre de masse à plasma couple par induction)

MDA	Moldavie
MDDEP	Ministère du développement durable et des parcs (Québec)
MDL	*Method detection limit* (Limite de detection de méthode)
MQ	eau Milli-Q
O2	Dioxygène
OMS	Organisation mondiale de la santé
Pb	Plomb
pH	Potentiel hydrogène
Qtx	Quartex
REE	*Rare earth element* (Terre rare)
ROU	Roumanie
RUS	Russie
SB	*sub-boiled*
SSR	République socialiste soviétique
TUN	Tunisie
UCC	*Upper continental crust* (Croûte continente supérieure*)*
UdeM	Université de Montréal
UE	Union européenne
UQAM	Université du Québec à Montréal

LISTE DES SYMBOLES ET DES UNITÉS

[X]	Concentration de l'élément X
%	Pourcentage
°	Degré
C	Celcius
cm	Centimètre
g	Gramme
kg	Kilogramme
km	Kilomètre
m	Mètre
m a.s.l	*Height above mean sea level* (Mètre au-dessus du niveau de la mer)
m^2	Mètre carré
m^3	Mètre cube
Ma	Millions d'années
mg	Milligramme
mL	Millilitre
N	Normalité
ppb	Partie par milliard
ppm	Partie par million
ppt	Partie par billion
rpm	*Revolutions per minute* (Tour par minute)
V	Volt
µ	Micro
σ	Sigma ; représentation de l'écart-type

RÉSUMÉ

Dans les montagnes Călimani (Roumanie), une mine riche en soufre a été exploitée de 1971 à 1997. Les terrils miniers, laissés à l'abandon en périphérie dans la montagne, ont subi de l'érosion importante suite à des écoulements gravitaires sous forme de coulées de débris ayant enseveli l'environnement sur de grandes distances, affectant ainsi la faune et la flore. Il est donc pertinent de se demander si les terrils et leur érosion par des mouvements gravitaires contaminent l'environnement en métaux et si cette contamination résulte de l'érosion de la géologie sous-jacente ou de l'impact de l'activité anthropique. L'objectif était donc d'identifier et semi-quantifier les sources et les processus qui influencent le budget des métaux en aval du terril minier Pinul.

Une approche couplant des analyses multi-isotopiques et physico-chimiques plus classiques a été utilisée pour évaluer la contamination du milieu naturel. Les approches multi-isotopiques sont pertinentes pour discriminer les sources de contaminations dans l'environnement, identifier leurs impacts et quantifier sommairement leurs contributions respectives. Pour ce faire, des échantillons de différentes matrices (eau (23), phases dissoutes (23) et sédiments (65)) ont été collectés depuis le pied du terril minier Pinul jusqu'à l'entrée du village Gura Haitii situé en aval, à environ 9 km de la mine, suivant les ruisseaux et rivières qui drainent la mine. La quantification de 27 métaux principaux et l'analyse des isotopes du plomb ont été réalisées.

Les résultats de la phase dissoute montrent une pollution de l'eau sur plusieurs kilomètres en aval de la mine, principalement en Ni, As, Cd et Pb. Les concentrations de ceux-ci dépassent les normes de potabilité de l'Organisation mondiale de la santé en quelques points. Aussi, il y a dilution de la pollution en s'éloignant de la mine pour tous les métaux.

Les facteurs d'enrichissement pour les particules en suspension montrent un enrichissement considérable (impact anthropique élevé), largement plus grand que 10, en plusieurs points pour le Pb, le Fe, le Cu, le Cd, le Zn, le Mn et le S, des métaux toxiques en grandes concentrations pour la faune et la flore, ainsi que pour l'humain. Ces conclusions peuvent être faites également pour les sédiments en ce qui concerne le Fe, le Cu, le Cd et le S.

Finalement, l'analyse isotopique du plomb a permis d'identifier trois sources expliquant la pollution présente sur le site de la mine. Le terril minier Pinul est le principal pôle de pollution, et ce, pour les trois matrices étudiées avec une contribution de plus de 90%. Deux échantillons représentant des pôles naturels influencent les échantillons, mais dans une faible proportion (moins de 10%).

Nos résultats indiquent que la mine et ses terrils miniers polluent l'environnement, et ce, sur une grande distance malgré les mesures de réhabilitation réalisées sur le site. De futures recherches sur la contamination de l'eau souterraine pourraient être pertinentes, puisque c'est la principale source d'eau potable pour les populations en aval. La restauration du site demeure une action urgente à faire.

Mots clés **:** métaux, drainage minier acide (DMA), isotope, rapport isotopique, traçage isotopique, coulées de débris, ICP-MS, facteur d'enrichissement

INTRODUCTION

L'industrie minière est une industrie lucrative et créatrice d'emploi très importante à travers le monde (Dimova *et al.*, 2018). L'extraction des ressources dans le sol est essentielle à la construction de presque tous les éléments présents de nos jours pour ainsi nous permettre une vie moderne. Elle le sera d'autant plus à l'avenir, considérant qu'une grande quantité de métaux sera nécessaire afin de produire les technologies à faible émission de carbone, notamment le cuivre, l'aluminium et plusieurs terres rares (Vidal *et al.*, 2013). Toutefois, l'exploitation des ressources naturelles n'a pas toujours pris en compte la dimension environnementale et de nombreuses mines abandonnées causent encore à ce jour des dommages importants aux écosystèmes.

En Roumanie, un pays très diversifié dans ses ressources minières : alumine (Al_2O_3), charbon, cuivre (Cu), fer (Fe), plomb (Pb) et zinc (Zn) (Matzko, 2019), de nombreuses mines ont été abandonnées suite à la chute du régime communiste dans les années 1990 (Marinescu *et al.*, 2013). Sans loi et règlementation environnementale, ces mines ont subi peu ou pas de réhabilitation. C'est effectivement le cas d'une mine de soufre, maintenant abandonnée, dans les montagnes Călimani (Teodor, 2012). Exploitée dans la deuxième moitié du 20^{e} siècle, les déchets miniers, disposés sous forme de terrils en flanc de montagnes, ont subi de nombreux mouvements gravitaires (Bojoi et Brandus, 1984, 1985 ; Pop *et al.*, 2019 ; Surdeanu *et al.*, 2011). Ainsi, les résidus ont été transportés à plusieurs kilomètres en aval de la mine, détruisant notamment les forêts environnantes. Cette destruction physique est accompagnée de drainage minier acide (DMA), relarguant plusieurs métaux lourds dans l'environnement tels le fer (Fe), l'aluminium (Al) et le manganèse (Mn) (Schiopu *et al.*, 2015 ; Stumbea, 2010).

Certaines mesures de remise en état du site ont été réalisées entre 2008 et 2013, mais l'occurrence des mouvements gravitaires (c.-à-d. coulées de débris) après cette date laisse supposer une certaine inefficacité de ces mesures de stabilisation des terrils (Pop *et al.*, 2019 ; Tichavský *et al.*, 2021). Il est donc pertinent de s'interroger à savoir quels sont les métaux encore présents. Sont-ils en concentration plus grande par comparaison au milieu naturel? Proviennent-ils exclusivement des terrils ou en partie de l'érosion de la géologie sous-jacente ? Ces questions nous amènent donc à l'objectif principal de ce mémoire qui consiste à identifier les sources et les processus qui influencent le budget des métaux en aval du terril minier.

Une approche couplant la géochimie isotopique du plomb ainsi qu'une approche chimique plus classique a permis de caractériser la pollution présente au pied du terril minier, et ce jusqu'à environ neuf kilomètres en aval. En effet, l'utilisation des isotopes du plomb permet un traçage des sources de contamination en plomb dans l'environnement et est utilisée depuis de nombreuses années à cette fin (Widory et Fiani, 2008).

Ce mémoire est divisé en quatre chapitres. Le premier fait état de la problématique de recherche et des objectifs, le deuxième chapitre décrit la méthodologie utilisée, le troisième chapitre expose les résultats obtenus et finalement, dans le quatrième chapitre, les résultats sont interprétés et discutés.

CHAPITRE I

PRÉSENTATION ET INTRODUCTION À LA RECHERCHE

Dans ce chapitre, certains cadres théoriques importants à la compréhension de l'étude, la description du site d'étude ainsi que les objectifs et hypothèses de la recherche sont exposés.

1.1 Sources potentielles de plomb

1.1.1 Sources potentielles de plomb dans l'Europe de l'Est

L'ajout de Pb dans l'essence, sous forme de plomb tétraéthyle, a été la principale source de Pb atmosphérique durant de nombreuses années à travers le monde, jusqu'à l'adoption de règlementations contraignantes dans les pays (EPA, 2020). Ces règlementations ont vu le jour entre 1993 et 2007 dans l'Union européenne (UE) (REC et PCFV, 2007). Pour la Roumanie, ce n'est qu'en 2004 que l'interdiction de vente d'essence au plomb a été instaurée. Leurs proches voisins, l'Ukraine, la Moldavie, la Hongrie, la Bulgarie et la Serbie ont quant à eux interdit l'essence au plomb en 2001, 2003, 1999, 2004 et 2010 (Bogdanovic et Ministery of Agriculture and Environmental Protection of Serbia, 2014 ; REC et PCFV, 2007). L'Algérie a été le dernier pays à retirer cet essence, en août 2021 (Dufour, 2021) Ce type d'essence est encore utilisé pour les petits véhicules tout-terrain et les avions (avgas), ce qui ne l'élimine pas complètement des sources possibles de Pb atmosphérique.

Les mines, les fonderies, la combustion de charbon à des fins de chauffage domestique ou industrielle et les incinérateurs de déchets sont aussi des sources de Pb atmosphérique (Adriano, 2001 ; EPA, 2020). Le Pb peut voyager sur de longues distances par voie aérienne, selon la taille et le temps de résidence des particules, ainsi que la vitesse et la trajectoire des masses d'air (Boutron *et al.*, 1991 ; Kabata-Pendias et Mukherjee, 2007). Le lieu de dépôt des particules atmosphériques de Pb peut donc être loin de sa source d'émission.

Les peintures au plomb peuvent aussi être une source de plomb dans l'environnement (OMS, 2020). Bien que ces peintures soient bannies depuis 1977, le risque d'exposition provient des vieilles structures dont la peinture s'effrite sous forme de flocons et poussières (Adriano, 2001 ; OMS, 2020). Ces particules peuvent être transportées dans l'air et se déposer dans les sols. Le Pb peut aussi se retrouver dans de nombreux produits comme les batteries plomb-acide, les céramiques et les composantes de canalisations d'eau (Komárek *et al.*, 2008 ; OMS, 2020).

En Roumanie, les sources de Pb sont surtout les industries métallurgiques non ferreuses et le trafic automobile (Grigoras *et al.*, 2012). Peu de données existent dans la littérature quant à la signature isotopique des différentes sources possibles. Parmi les régions minières les plus étudiées, il y a les mines d'or de Baia Mare (Judet de Maramures) et de Rosia Montana (Judet d'Alba), toutes deux ayant été la cause de graves accidents miniers (Gillet, 2017 ; Thygesen, 2017). On note aussi la mine de Pb-Zn de Baia Borsa, qui a rejeté une quantité non négligeable de contaminants dans l'environnement à la suite de la rupture d'un bassin de rétention (Thygesen, 2017). Outre l'or, le Pb, le Zn et l'argent (Ag), la Roumanie exploite aussi beaucoup le charbon, le sel et les roches cuprifères (Grigoras *et al.*, 2012).

La figure 1.1 montre les principales signatures isotopiques des différentes régions minières et de roches provenant de certains massifs montagneux. Le tableau complet et les références sont à l'annexe A.

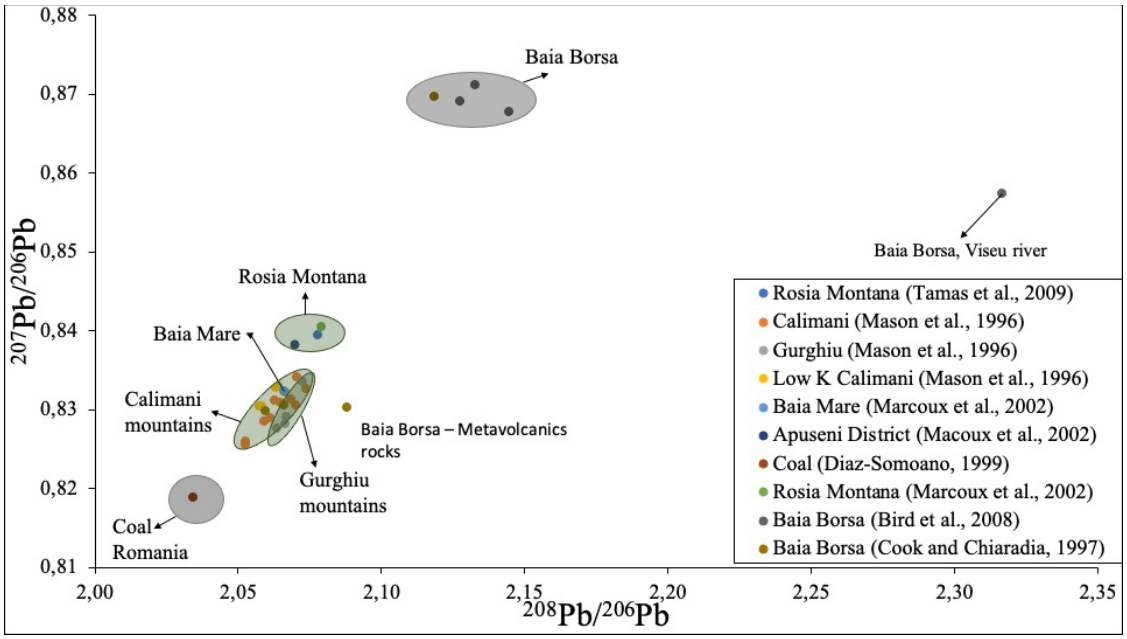

Figure 1.1 Rapports isotopiques du Pb des industries minières et des chaînes de montagnes de la Roumanie.

Il est possible de distinguer cinq différentes gammes de rapports isotopiques:

- La mine Baia Borsa ($^{207}Pb/^{206}Pb$: 0,865-0,875 et $^{208}Pb/^{206}Pb$: 2,12-2,15) (Bird *et al.*, 2008 ; Cook et Chiaradia, 1997) ;
- La mine Rosia Montana dans les montagnes Apuseni ($^{207}Pb/^{206}Pb$: 0,838-0,842 et $^{208}Pb/^{206}Pb$: 2,065-2,071) (Marcoux *et al.*, 2002) ;
- Les chaînes de montagnes Călimani et Gurghiu, avec des rapports isotopiques similaires ($^{207}Pb/^{206}Pb$: 0,825-0,835 et $^{208}Pb/^{206}Pb$: 2,05-2,075)(Mason *et al.*, 1996). Dans la même gamme que ces dernières, on peut nommer la mine Baia Mare. Ces montagnes ont en effet des rapports isotopiques similaires dus à

l'origine pétrologique et la géodynamique similaire des deux secteurs : le manteau est très fortement contaminé par la croûte continentale (Marcoux *et al.*, 2002). D'ailleurs, la ville de Baia Mare (Montagnes Oas-Gutai) et les montagnes Apuseni représentent un vaste territoire minier, incluant différentes mines de cuivre, d'or, d'argent, de plomb et de zinc ;

- Le charbon de la Roumanie ($^{207}Pb/^{206}Pb$: 082 et $^{208}Pb/^{206}Pb$: 2,04) (Díaz-Somoano *et al.*, 2009).

Ensuite, puisque le plomb peut voyager dans les masses d'air, une vision d'ensemble à l'échelle de l'Europe de l'Est s'avère nécessaire. Les rapports isotopiques reliés à différentes sources de pollution pertinentes sont présentés à la figure 1.2.

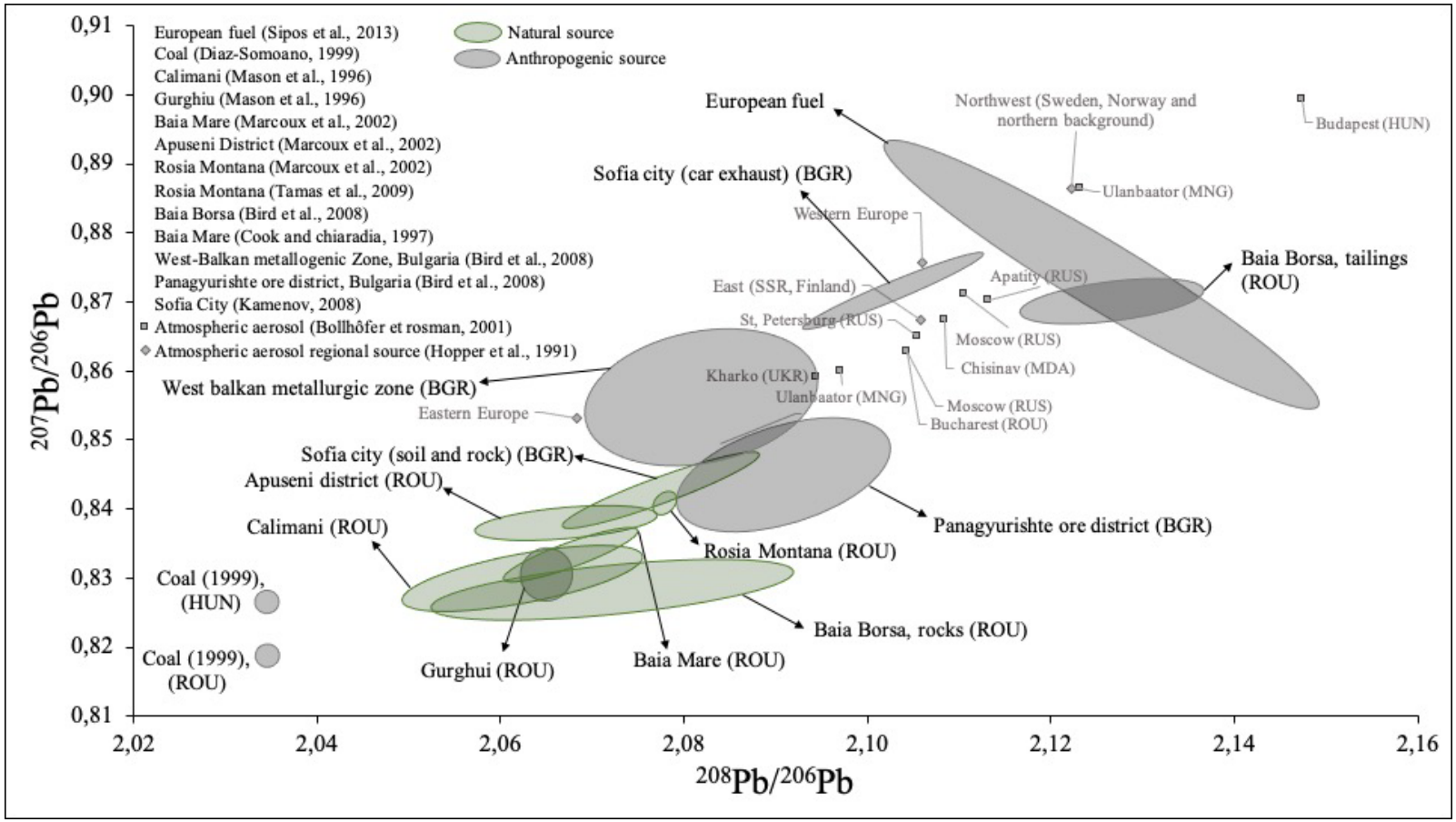

Figure 1.2 Rapports isotopiques des sources de Pb entourant la Roumanie. Les cercles verts indiquent des régions naturelles, les cercles gris indiquent les sources anthropiques. Voir références à l'annexe A.

Parmi ces sources, celles en provenance de la Russie (RUS) et de l'Europe de l'Est (carrés gris ; figure 1.2) ne sont pas clairement définies par Bollhöfer et Rosman (2001). Selon ces auteurs, les sources de pollution atmosphérique proviendraient du pétrole et du charbon. Ils mentionnent aussi qu'à Budapest (HUN) et à Prague (CZE), les rapports plus élevés concorderaient avec le pétrole hongrois. Toutefois, ces aérosols ont été collectés entre 1994 et 1999, ce qui ne reflète peut-être pas les sources actuelles de pollution d'autant plus que ces données ont été prises au cours de la transition vers l'essence sans plomb. Les autres sources possibles de contamination au plomb sont le charbon provenant de la Hongrie et de la Roumanie (ROU) (Figure 1.2 ; Díaz-Somoano *et al.* (2009)), les différentes montagnes et mines de la Roumanie (Figure 1.1) ainsi que différentes roches provenant de la Bulgarie (BGR), de l'Italie (ITA), de l'Allemagne (DEU) et de la République tchèque (CZE). Toutes les informations se retrouvent à l'annexe A.

1.1.2 Fond pédogéochimique naturel

Pour l'étude isotopique du Pb, il est aussi important de déterminer la signature isotopique et chimique du fond pédogéochimique naturel (FPGN). Ceci correspond à « la concentration d'un élément chimique dans une unité géologique résultant des évolutions naturelles, géologiques et pédologiques, en dehors de tout apport d'origine humaine » (Baize, 2009). Le FPGN est en fait l'évolution du fond géochimique naturel (FGN) pour la formation de sols. Le FGN correspond à « la composition chimique finale des roches, résultant de toute leur histoire géologique sur des millions d'années ».

Ces concepts sont importants, puisque l'on retrouve sur Terre une multitude de minéraux et de roches ayant des concentrations en certains éléments variables. Ces concentrations peuvent même excéder les normes de qualité des sols établies par les

gouvernements et les organisations environnementales, sans aucune transformation humaine. Donc l'action naturelle du temps (érosion, migration, altération, *etc*.) peut modifier les compositions chimiques du milieu naturel étudié.

Dans ce sens, et d'un point de vue pratique, les scientifiques ont caractérisé la composition chimique moyenne de la croûte continentale supérieure (CCS ou UCC en anglais = *upper continental crust*) (Rudnick et Gao, 2014). Ce concept est important dans le calcul des facteurs d'enrichissement, définis ultérieurement. Connaître les valeurs de l'UCC permet de normaliser avec un standard international et de comparer ses données.

1.2 L'usage des isotopes du plomb comme traceur de sources

Des études récentes (Dang *et al.*, 2018 ; Labrecque *et al.*, 2016 ; Miller, 2013 ; Widory *et al.*, 2018a) ont démontré la capacité des systématiques isotopiques de certains métaux (p. ex. plomb (Pb), strontium (Sr), soufre (S)) à pouvoir :

1. Discriminer précisément les sources de contamination dans l'environnement (industrielles *vs* naturelles) ;
2. Identifier leurs impacts dans l'environnement ;
3. (Semi)-quantifier leurs contributions respectives (Widory et Fiani, 2008).

Couplés avec les concentrations élémentaires, les isotopes sont des outils puissants en analyse environnementale.

Le plomb est couramment utilisé à ces fins depuis les années 1990. En effet, en plus d'être présent dans de nombreux réservoirs terrestres, sa composition isotopique n'est pas affectée par les processus physiques et chimiques de fractionnement, comme les changements de phase (Komárek *et al.*, 2008).

Ainsi, chaque source de plomb possède un rapport isotopique qui lui est propre. Il est alors possible de discriminer les sources isotopiques du plomb présent en milieu naturel. Le plomb possède quatre principaux isotopes (nombre de neutrons différents). Ces quatre formes (et leurs abondances) sont le ^{208}Pb (52%), ^{206}Pb (24%), ^{207}Pb (23%) et ^{204}Pb (1%). Les isotopes ^{206}Pb, ^{207}Pb et ^{208}Pb sont issus de la décroissance radioactive de ^{238}U, ^{235}U et ^{232}Th. Ainsi, plusieurs rapports isotopiques peuvent être utilisés pour permettre une analyse environnementale des sources. Le rapport isotopique le plus couramment utilisé est ^{206}Pb/ ^{207}Pb (ou inversement), car il est déterminé avec précision en laboratoire et l'abondance des deux isotopes est relativement importante. Un rapport isotopique plus radiogénique signifie que le plomb est d'origine plus récente.

Alors que les isotopes du plomb peuvent être utilisés dans le domaine de l'archéologie (Baron, 2011), de la criminalistique (Miller, 2013), de la pollution atmosphérique (Bagur et Widory, 2020 ; Widory *et al.*, 2004), de l'alimentaire (Stockley *et al.*, 2003), ils sont aussi grandement utilisés en contexte minier (Cuvier *et al.*, 2016 ; Das *et al.*, 2018 ; Yu *et al.*, 2016). Dans tous les cas, l'analyse isotopique est très utile pour tracer la pollution minière et déterminer son apport dans l'environnement.

1.3 Site d'étude

1.3.1 Origine du massif Călimani

L'ancienne activité volcanique de très forte intensité a permis la production de la chaîne volcanique des Carpates (Pécskay *et al.*, 1995b, 1995b ; Pop *et al.*, 2014 ; Seghedi *et al.*, 2005 ; Szakács et Krézsek, 2006 ; Szakács et Seghedi, 2000). Cette chaîne de montagnes comporte plusieurs édifices volcaniques complexes, dont la chaîne Călimani. Celle-ci a subi de l'activité volcanique entre 11,9 et 6,7 Ma, qui consistait en

des activités effusives, explosives et extrusives (Seghedi *et al.*, 2005). S'en est suivi la formation d'une caldera d'environ 10 km de diamètre, ce qui a grandement modifié la géologie locale, entre 7,1 et 6,7 Ma. L'activité post-volcanique a permis de former, par sublimation, des minerais riches en soufre natif dans les fissures du cône volcanique Negoiu Românesc (Montagnes Călimani, 47°07'00" N ; 25°13'38" E, 1895 m a.s.l.).

1.3.2 Historique de l'exploitation minière

Ce gisement riche en soufre natif a fait l'objet de prospections depuis 1854 (Pop *et al.*, 2009 ; Teodor, 2012). Ce n'est qu'en 1960 que les travaux ont confirmé la présence de soufre natif. L'industrie chimique étant en très grand essor, le président du régime communiste de l'époque a ordonné la mise en activité de la mine, malgré un petit gisement et le manque de techniques efficaces d'extraction (Pop *et al.*, 2009). La mine de soufre Negoiu Românesc a été exploitée entre 1973 et 1997 (Kern *et al.*, 2009). Environ 2,5 millions de tonnes de minerais de soufre ont été extraites par année, abaissant le cône Negoiu Românesc de 1 889 m à 1 200 m d'altitude (figure 1.3) (Holban et Diţoiu, 2016 ; Pop *et al.*, 2009). Durant l'exploitation, un village minier a été érigé sur la montagne : bâtiments d'appartements, centre communautaire, cinéma ainsi que des bâtiments servant à l'extraction et la purification du soufre (Pop, 2012 ; Pop *et al.*, 2009 ; Teodor, 2012). La figure 1.4 indique l'emplacement des différentes composantes du village minier.

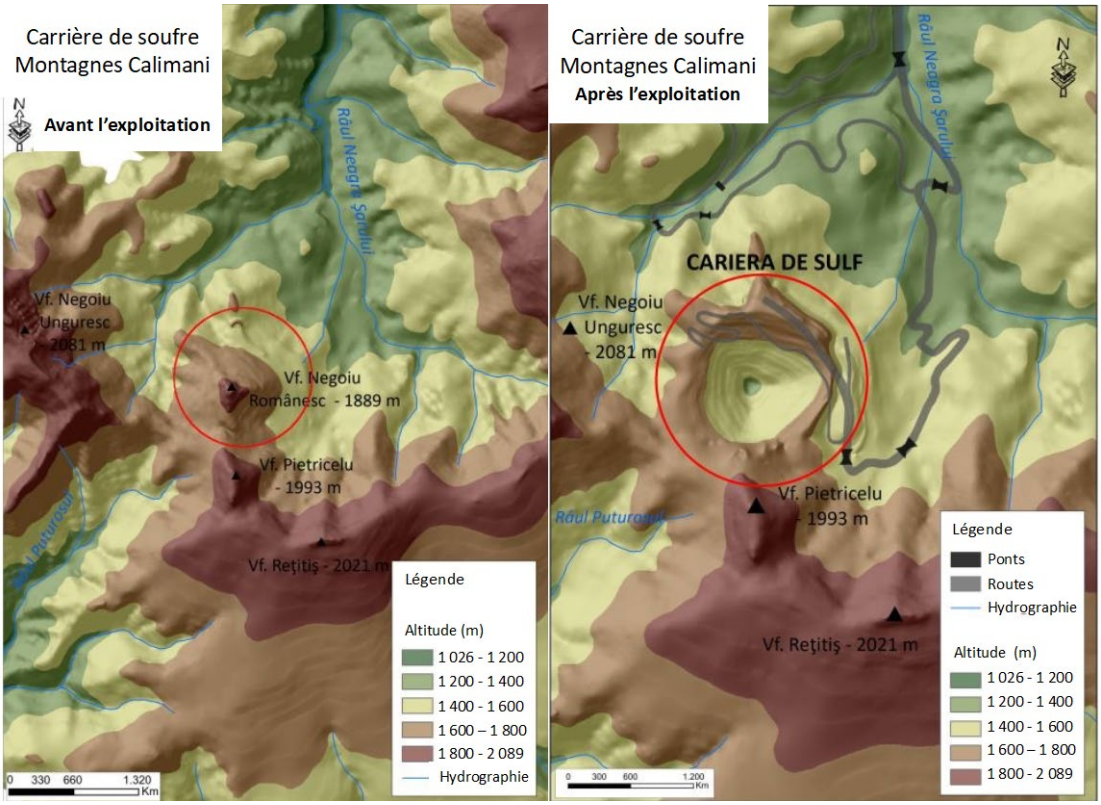

Figure 1.3 Cartographie du secteur avant (gauche) et après (droite) l'exploitation de la mine (modifiée de Teodor (2012)).

Les déchets miniers ont été déposés dans quatre principaux terrils (Ilva, Dumitrelul, Pinul et Puturosul), visibles en beige (#5) à la figure 1.4 (Holban et Diţoiu, 2016). Ceux-ci ont été érigés en périphérie de la mine, sur le versant de la montagne ayant des pentes abruptes (>20°) (Pop *et al.*, 2009). Les conditions météorologiques de montagnes (température moyenne annuelle de 0°C) permettent l'accumulation d'un couvert neigeux épais et engendrent un sol gelé durant plus de la moitié de l'année (Holban et Diţoiu, 2016 ; Pop *et al.*, 2009).

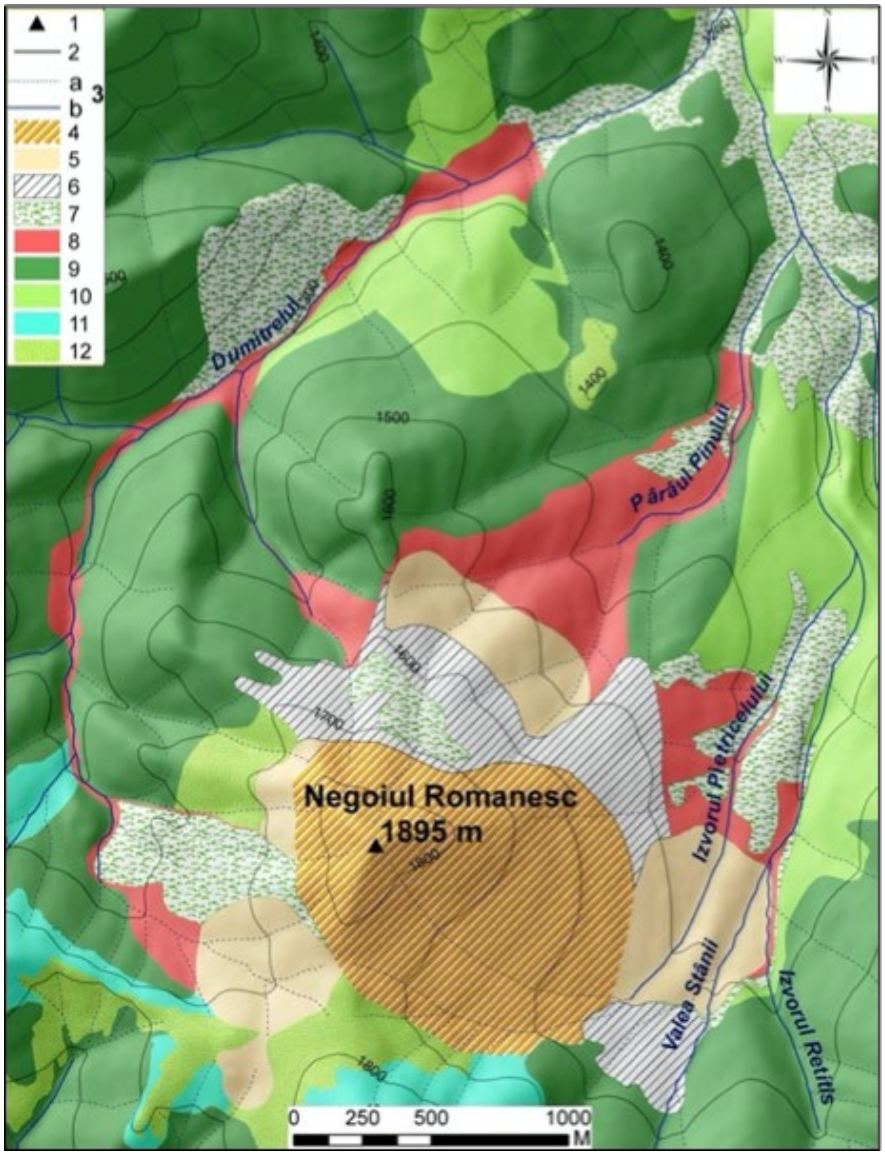

Figure 1.4 Carte de l'occupation du sol de la zone affectée par l'activité minière (Pop, 2012).

Les symboles de la légende indiquent : 1 - Sommet ; 2 - Courbes de niveau ; 3a - Cours d'eau temporaire, 3b - Cours d'eau permanent ; 4 - Carrière ; 5 - Terrils ; 6 - Usine et autres bâtiments ; 7 - Forêt initiale et partiellement affectée par l'activité minière ; 8 - Forêt fortement affectée par les mouvements gravitaires depuis les terrils ; 9 - Forêt conservée ; 10 - Zones de reboisement ; 11 -Végétation arbustive subalpine ; 12 - Pelouse alpine.

1.3.3 Géologie

En raison du contexte volcanique, la géologie du secteur est donc principalement composée de roches et de minéraux volcaniques et métamorphiques: andésite diorite, pyroxène, amphibole et dacite (Pécskay *et al.*, 1995a) (figure 1.5). Alors que la zone exploitée repose sur des roches principalement de type andésite, le terril minier Pinul repose sur de la diorite et de la microdiorite. La rivière Neagra draine les eaux provenant de l'intérieur de la caldera à partir du sommet Voievodesei (1 809 m), à l'est de la zone minière. Elle recueille ensuite les eaux en provenance des terrils miniers et des bassins de rétention de la mine et continue son chemin jusqu'au fond de la vallée, pour se jeter dans la rivière Bistrita. Sur le site d'étude, la rivière Neagra traverse ainsi différentes géologies : diorite et microdiorite, andésite et des sédiments divers d'origine volcanique pour finalement croiser, dans un secteur non étudié plus en aval, des graviers et des sables.

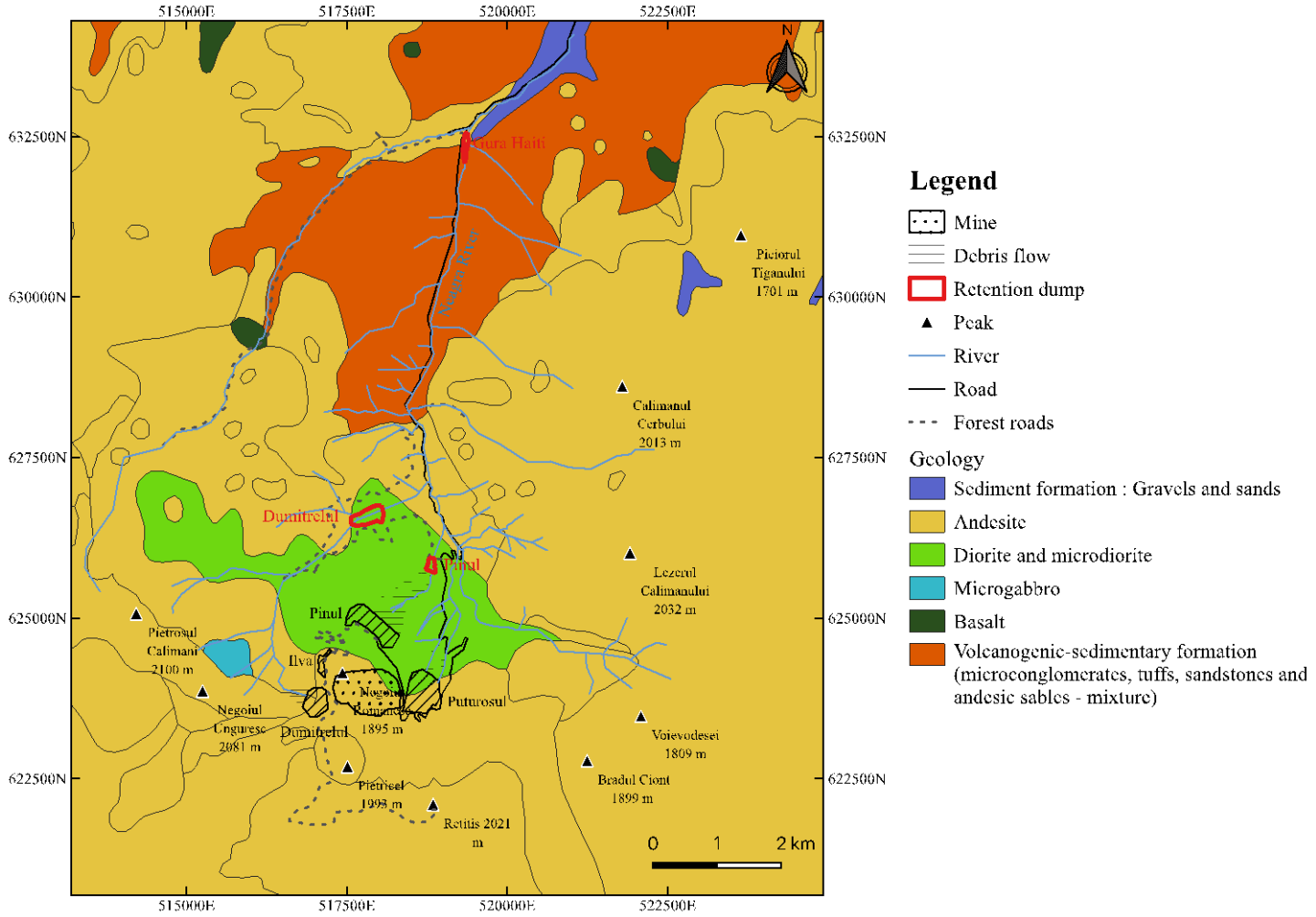

Figure 1.5 Carte géologique du site d'étude (Données de Ovejanu *et al.*, 2011).

Afin de mieux caractériser les terrils miniers, Stumbea (2010) a analysé leur composition. On retrouve principalement de l'andésite avec beaucoup de plagioclase, d'andésite quartz, d'andésite basaltique et de diorite (Stumbea, 2010). Il y a aussi la présence de poudre brunâtre-rougeâtre qui provient de la limonisation des roches. Les minéraux sont principalement des feldspaths (plagioclase), pyroxènes, pyrites et chalcopyrites et rarement des amphiboles et des olivines. Holban et Diţoiu (2016) mentionnent aussi que les minerais riches en soufre comportent certains des minéraux suivants : pyrite (FeS_2), sulphate-alunite ($KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$), gypse ($CaSO_4.2H_2O$), mica (silicates) - kaolin ($Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$), calcium feldspath ($CaAl_2Si_2O_8$), périclites ($NaAlSi_3O_8$) et hématite (Fe_2O_3). Il est possible de retrouver des minerais de soufre natif d'une taille variée sur les terrils miniers et les dépôts issus des coulées de débris.

1.3.4 Historique des mouvements gravitaires

Les matériaux hétérogènes et non consolidés constituant les terrils miniers, le contexte climatique, les explosions lors de l'exploitation de la mine et l'infiltration d'eau sous les terrils constituent des conditions favorables à l'instabilité des talus (Pop *et al.*, 2009, 2014 ; Surdeanu *et al.*, 2011). En effet, ces instabilités ont engendré différents mouvements gravitaires d'une forte amplitude (c.-à-d. glissements de terrain, coulées de débris et coulées hyperconcentrées), détruisant la forêt d'épinettes noires situées en aval avant de s'immobiliser sur des pentes plus douces. La figure 1.4 illustre les secteurs affectés par ces mouvements gravitaires (#8), tandis que la figure 1.6 illustre le terril minier principal Pinul, au nord de la mine, et l'étendue des impacts.

Bojoi et Brandus (1984, 1985) ont fait ressortir trois événements géomorphologiques majeurs depuis le terril Pinul: 1975, 1979 et 1985. L'événement de 1979 serait le plus important, ayant entrainé des débris jusqu'à la rivière Neagra.

Selon Surdeanu *et al.* (2011), l'analyse de l'âge des arbres indique des coulées de débris en 1978, 1984, 1987-1989, 1992 et 1997. Des études dendrochronologiques plus récentes ont aussi permis de faire ressortir des événements de grande envergure en 2004, 2006, 2007, 2014, 2016 et 2017 provenant du terril minier Pinul (Tichavský *et al.*, 2021). Aussi, cinq événements gravitaires significatifs ont touché le versant ouest (Dumitrelul) dans les mêmes années: 1991, 1994, 1996, 2006 et 2014 (Pop *et al.*, 2019).

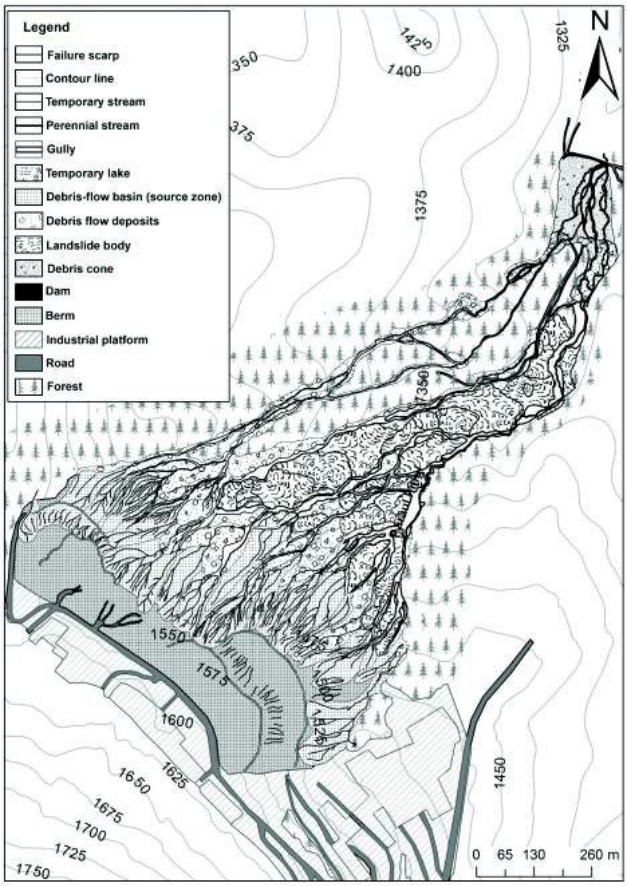

Figure 1.6 Géomorphologie du terril minier Pinul et ses mouvements gravitaires avant les mesures de réhabilitation (Surdeanu *et al.*, 2011).

Dans les années 1980, les exploitants de la mine ont fait construire trois bassins de rétention (Dumitrelul, Pinul et Gura Haitii) afin de contenir les sédiments provenant des mouvements gravitaires. Les coulées suivaient préférentiellement des rivières existantes : Dumitrelul (Dumitrelul), Pinul (Pinul) et Neagra (Gura Haitii) (Figure 1.4 ; Pop *et al.*, 2009 ; Teodor, 2012).

Dans le cadre de cette maîtrise, seul le bassin de rétention Pinul a été étudié, puisqu'il recueille les sédiments du terril minier le plus important, portant le même nom. Celui-ci est représenté à la figure 1.6. Ce bassin de rétention contient des sédiments d'une granulométrie variable, allant des plus grossiers (graviers) aux plus fins (sable, limon, argile) depuis l'amont vers l'aval (Pop *et al.*, 2019 ; Surdeanu *et al.*, 2011). Selon les estimations de Pop *et al.* (2019), ce réservoir a recueilli 141 022 m^3 de sédiments sur une superficie de 31 700 m^2 et d'une profondeur moyenne de 4,5 m. Cela équivaut à environ 12 cm/an d'accumulation de sédiments. En 2007, ce même bassin avait environ 91 100 m^3 de sédiments (Pop *et al.*, 2009). Le bassin de rétention Gura Haitii a aussi été échantillonné. Situé à l'entrée du village Gura Haitii, il couvre une surface de 22 008 m^2 et contient environ 36 573 m^3 de sédiments, beaucoup plus fins que ceux contenus dans le bassin Pinul (Pop *et al.*, 2019). Cela représente un taux plus faible de sédimentation estimé à 4,6 cm/an.

1.3.5 Impacts environnementaux

En plus de la destruction des forêts en aval de la mine par les mouvements gravitaires, l'action de l'eau et de l'air sur les résidus miniers provoquent des réactions géochimiques, dont l'oxydation des minéraux sulfurés, générant du drainage minier acide (DMA) (Akcil et Koldas, 2006 ; Stumbea, 2010). Ceci engendre un faible pH de l'eau et des sédiments, pouvant aller jusqu'à ~ 2,5 (Ditoiu et Ciobanu, 2002 ; Gorea *et al.*, 2014 ; Schiopu *et al.*, 2015 ; Stumbea, 2010). Il faut toutefois mentionner que le pH naturel des sols du secteur est relativement bas (~4), puisque ce sont des forêts de conifères développées sur des podzols (Choma *et al.*, 2021). Le DMA entraine aussi la mobilisation de plusieurs métaux, dont le Zn, nickel (Ni), Fe, Pb, qui sont reconnus pour être en quantité critique dans le secteur (Ditoiu et Ciobanu, 2002 ; Schiopu *et al.*, 2015 ; Stumbea, 2010).

La sédimentation graduelle a aussi provoqué des dommages aux arbres, surtout aux pourtours du bassin de rétention (Pop *et al.*, 2014, 2019 ; Tichavský *et al.*, 2021). En plus, il y a une quantité anormale de soufre dans les cernes d'arbres situés à plusieurs kilomètres de la mine, illustrant le transport atmosphérique des particules provenant de la mine sur de grandes distances (Kern *et al.*, 2009). Il est aussi pertinent d'indiquer que les explosifs utilisés lors de l'exploitation de la mine contenant un mixte d'ammonium et de diesel, provoquant la déposition d'azote dans l'environnement, en plus de la poussière reliée à l'explosion (Kern *et al.*, 2009). Tous les écosystèmes sont donc affectés par la mine, autant les sols, les sédiments, l'eau que l'air.

En 2008, l'État roumain a utilisé des fonds provenant d'emprunts à la Banque Mondiale afin de réhabiliter le site, qui se trouve depuis les années 2000 dans le parc National de Călimani (Paiu, 2011). Ces travaux ont entre autres permis de détruire les anciens bâtiments et remanier deux des terrils miniers (Pinul et Puturosul) afin de, pour l'un, faire des terrasses en escaliers et pour l'autre, diminuer la pente et y planter des arbres (World Bank, 2004). En plus, ils ont ajouté des canalisations en béton pour l'écoulement de l'eau et ont rempli une partie du trou de la mine avec des déchets miniers.

1.4 Objectifs de la recherche

Le secteur affecté par la mine est donc pollué par différents métaux depuis le début de l'exploitation (Gorea *et al.*, 2014 ; Holban et Diţoiu, 2016 ; Schiopu *et al.*, 2015 ; Tichavský *et al.*, 2021), avec des répercussions sur la faune et la flore. Toutefois, il est difficile de différencier la concentration en métaux d'origine naturelle (FGN), qui provient du lessivage de la roche en place, de la concentration en métaux d'origine anthropique en provenance de la mine. L'utilisation d'analyse isotopique et chimique de différents métaux a donc été retenue afin de répondre à cette problématique.

L'objectif principal de l'étude consiste à identifier les sources et les processus qui influencent le budget des métaux en aval du terril minier soumis à des mouvements gravitaires. Les sous-objectifs qui en découlent sont les suivants :

1. Évaluer et spatialiser les concentrations en métaux d'amont en aval ;
2. Déterminer s'il y a toujours présence de contamination ;
3. Identifier et semi-quantifier les sources possibles de contamination.

Les hypothèses de recherche sont les suivantes :

1. Les concentrations en soufre, en fer et en autres ETM (éléments traces métalliques) associés seront plus grandes près du terril minier (amont) et plus petites en aval (près du village Gura Haitii) ;
2. La contamination sera quantifiable et visible sur toutes les matrices étudiées (sédiments, particules en suspension et phase dissoute) ;
3. Il sera possible de différencier et semi-quantifier les sources des apports en métaux de la géologie naturelle (*background*) *vs* des activités anthropiques (mine).

CHAPITRE II

MÉTHODES D'ÉCHANTILLONNAGE ET D'ANALYSE

Dans ce chapitre, la stratégie d'échantillonnage, les méthodes d'échantillonnage et les méthodes d'analyse sont décrites pour tous les échantillons récoltés.

2.1 Échantillonnage

L'entièreté de l'échantillonnage s'est déroulée lors de trois journées de terrain du 14 au 16 octobre 2019. Durant ces trois journées, les conditions météorologiques étaient similaires, soit un temps chaud et ensoleillé, sans précipitation.

2.1.1 Stratégie d'échantillonnage

Diverses matrices ont été collectées : sédiments, terrils miniers et échantillons d'eau (phases particulaire et dissoute). Au total, 91 échantillons de sédiments et 23 échantillons d'eau (phases particulaire et dissoute) ont été récoltés. Ces échantillons sont répartis dans différentes sous-sections, illustrées à la figure 2.1. Un seul échantillon à chaque point d'échantillonnage a été réalisé. À chaque échantillonnage d'eau, celle-ci a été filtrée et des sédiments ont été collectés.

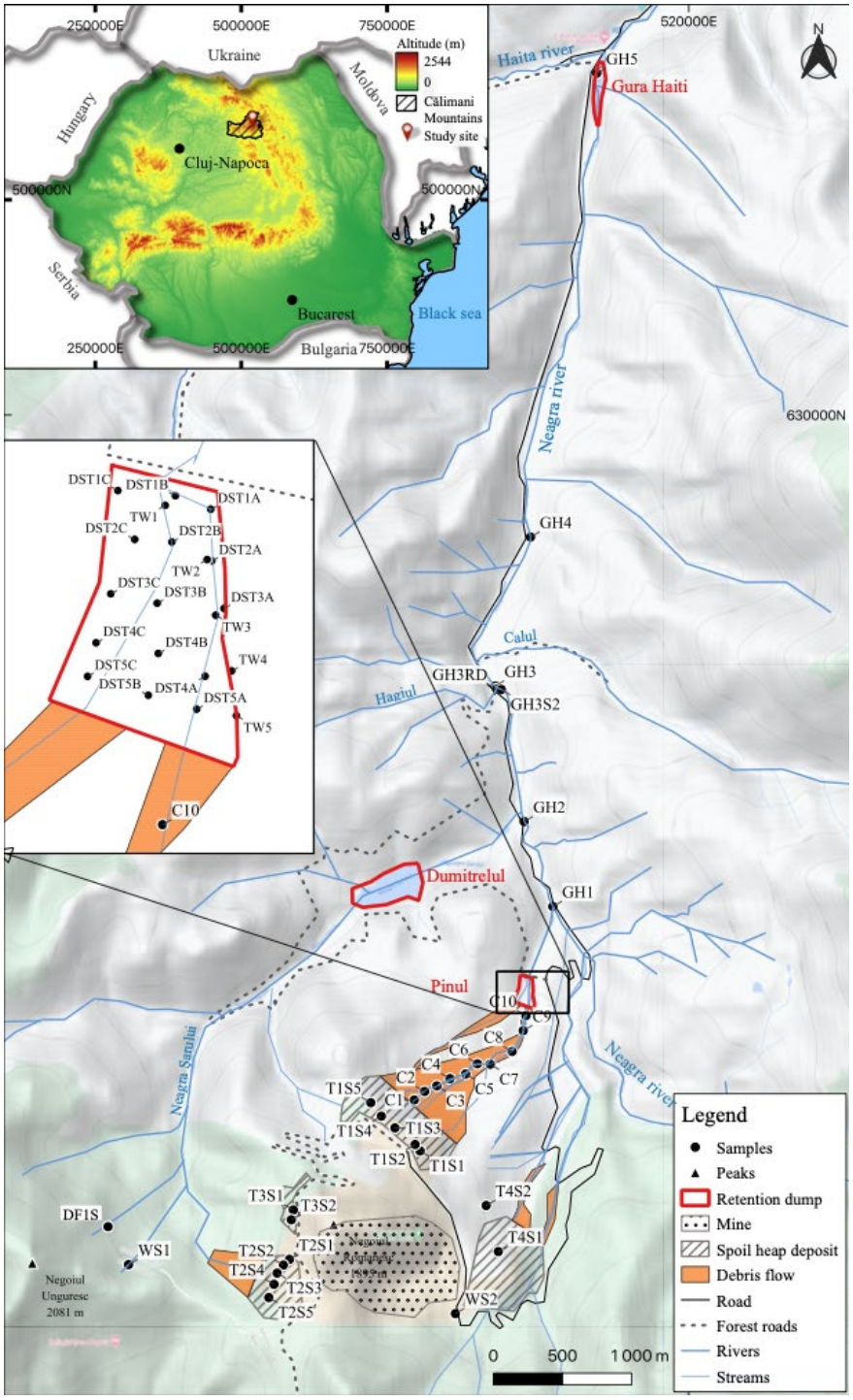

Figure 2.1 Site d'étude et points d'échantillonnage.Pour alléger la figure, les échantillons CWx (où x est un numéro) ont été nommés Cx.

2.1.1.1 Signal naturel

Deux ruisseaux ont été échantillonnés en amont de la zone d'étude afin de représenter le signal naturel du site, aussi appelé FGN. Ces deux ruisseaux, dont les noms sont inconnus, mais dont les emplacements sont représentés à la figure 2.1 sous les noms de WS1 et WS2, n'ont pas été directement impactés par l'activité minière due à leur emplacement géographique qui laissait croire à un environnement naturel. Ils peuvent toutefois avoir été impactés par la pollution atmosphérique engendrée par les débris miniers exposés (Csavina *et al.*, 2011 ; Kern *et al.*, 2009). Ces ruisseaux s'écoulent sur le même matériel géologique (diorite, figure 1.5) que l'environnement perturbé à l'étude.

Les mouvements gravitaires, dont notamment les coulées de débris provenant du terril Pinul, ont érodé et transporté du matériel. Cela a créé des ravins de plusieurs mètres de profondeur. Il a donc été possible d'effectuer un prélèvement de l'horizon pédologique C situé entre 280 et 410 cm de la surface, près du point C7 (figure 2.1). Cet horizon n'est habituellement pas influencé par les processus pédogéniques, ce qui a permis de l'associer à la nature minérale de la roche en place (Comité d'experts sur la prospection pédologique, 1998).

Des avalanches ont érodé une partie d'un flanc de montagne à proximité. Un échantillon, DFS1, a été récolté afin de caractériser le milieu et de vérifier si celui-ci s'approche du des échantillons naturels récoltés.

2.1.1.2 Terrils miniers

Les déchets miniers ont été disposés sur quatre principaux terrils miniers : Ilva, Dumitrelul, Pinul et Puturosul (Holban et Diţoiu, 2016). Sur les terrils Pinul et Dumitrelul, cinq échantillons de sédiments ont été prélevés dans les cinq premiers centimètres (cm) en surface, et ce, peu importe la granulométrie des dépôts (T1S1-5 et T2S1-5).

Sur le terril Puturosul, ayant subi de la reforestation, un seul échantillon a été pris dans la partie inférieure (T4S1). Un autre échantillon a été prélevé entre les terrils Pinul et Puturosul, tout juste à l'embouchure d'une incision correspondant au début d'une coulée de débris (T4S2). Pour finir, deux échantillons ont été collectés sur le terril Ilva (T3S1-T3S2).

2.1.1.3 Coulée de débris

Afin de voir l'évolution de la pollution le long d'une incision provoquée par une coulée de débris en particulier, dix échantillons ont été prélevés avec un intervalle régulier de 100 m (CW1 à CW10) dans le chenal principal provenant du terril Pinul (figure 2.1). Lorsqu'il y avait confluence avec un petit ruisseau provenant d'un chenal secondaire, l'échantillon a été prélevé en aval de cette confluence. L'échantillonnage de l'eau a été poursuivi au long du bassin de rétention Pinul, en suivant le parcours principal de l'écoulement de l'eau (TW5 à TW1). À chacun des points d'échantillonnage d'eau, des sédiments de surface du ruisseau ont aussi été prélevés.

2.1.1.4 Bassin de rétention Pinul

Afin de comprendre les effets des différents processus géomorphologiques qui ont eu lieu dans le passé (Pop *et al.*, 2009, 2014, 2019), cinq transects de l'amont vers l'aval ont été réalisés en prélevant des échantillons de sédiments sur les côtés et au centre du bassin de rétention Pinul (agrandissement sur la figure 2.1). Des échantillons en surface (0 cm) et à 20 cm de profondeur ont été récoltés. Une nappe phréatique trop haute a toutefois restreint l'échantillonnage à une profondeur de 10 et 15 cm à certains endroits. Par manque d'uniformité pour les échantillons de profondeur, seulement ceux de surface seront discutés.

2.1.1.5 Rivière Neagra

La rivière Neagra est la rivière principale qui reçoit les eaux en provenance des terrils miniers. Ces eaux arrivent par des ruisseaux naturels ou établis par l'historique géomorphologique de la mine. Deux affluents principaux proviennent des deux bassins de rétention : Neagra Sarului (bassin de rétention Dumitrelul) et Pinul (bassin de rétention Pinul). Afin de suivre l'évolution des métaux dans la rivière Neagra, cinq échantillons d'eau et de sédiments ont été prélevés, soit de l'amont (GH1) à l'aval (GH5) (figure 1.2). Un peu plus de 6,5 km séparent ces deux points. Le point le plus en aval a été pris dans le bassin de rétention Gura Haitii, juste avant la confluence avec la rivière Haita et le village Gura Haitii. Les points d'échantillonnage ont été sélectionnés stratégiquement et l'échantillonnage se faisait toujours en aval d'un affluent.

Figure 2.2 Photographies du point d'échantillonnage GH3. © Daniel Germain (gauche) et Karelle Trottier (droite).

Le point GH3 de cette rivière s'est avéré un endroit spécial où de la mousse bleutée apparaissait sur le pourtour des roches dans la rivière Neagra (figure 2.2). Un échantillon supplémentaire d'eau et de sédiments a donc été prélevé à la sortie du ruisseau Hagiul (GH3D) d'où semblait provenir cette substance. Un échantillon de sédiments a aussi été prélevé en aval de cette confluence (GH3S2).

2.1.2 Méthodes d'échantillonnage

2.1.2.1 Terrils miniers et sédiments

Environ 200 g de sédiments ont été récoltés à l'aide d'une petite pelle en plastique et gardés dans des sacs Ziploc® dont l'air a été retiré (MDDEP, 2009). L'excès d'eau, le cas échéant, a été retiré. La pelle a été lavée entre chaque échantillonnage. Le transport a été fait par courrier international.

2.1.2.2 Phase particulaire et phase dissoute de l'eau

Préalablement aux travaux de terrain, les bouteilles (30 ml) en plastique fait de polypropylène à haute densité (HDPE) ont été lavées à l'acide nitrique *sub-boiled* (HNO_3 SB) 2% durant cinq jours et rincées à l'eau ultra-pure milli-Q (MQ) afin de retirer toute contamination au Pb possible (Lepitre *et al.*, 2003). Ces étapes ont été faites en laboratoire à l'Université du Québec à Montréal (UQAM).

Sur le terrain, les eaux ont été prélevées à l'aide d'un bécher en plastique. Les eaux ont été filtrées sur place à l'aide d'un porte-filtre réutilisable avec récipient-récepteur Thermo Scientific™ Nalgene™ (pompe à main) sur des filtres en acétate de cellulose de porosité de 0,45 µm. Tout le matériel a été rincé avec de l'eau du point d'échantillonnage avant chaque prélèvement (MDDEP, 2009). Les filtres ont été déposés dans des porte-filtres en plastique, fermés hermétiquement avec du ruban adhésif et conservés à température ambiante (~22°C) jusqu'à l'analyse.

En moyenne, entre 250 ml et 1250 ml d'eau ont été filtrés. De ces volumes filtrés, 30 ml ont été conservés dans les bouteilles HDPE préalablement lavées, fermées hermétiquement en prenant soin de ne laisser aucune bulle d'air (limiter les interactions dans la bouteille). Une grande quantité d'eau a été filtrée afin de permettre de récolter suffisamment de particules fines pour l'analyse.

Les bouteilles contenant l'eau ont été conservées au froid (4°C) jusqu'au transport par avion, où les conditions n'ont pas été contrôlées jusqu'à l'arrivée à Montréal (trois jours de transport).

Les eaux ont été acidifiées en laboratoire (salle blanche du Geotop), au retour de la campagne d'échantillonnage, avec 2 ml d'acide concentré ultra-pur (HNO_3 14N) afin d'être préservées à pH ≈ 2 (Lepitre *et al.*, 2003). Cette étape permet de conserver les eaux dans l'état de prélèvement et de limiter les processus chimiques ou biochimiques pouvant affecter la composition de l'eau. Cette étape n'a pas pu être réalisée sur le terrain pour des raisons de sécurité et de transport d'acide suffisamment propre en avion.

Un blanc de terrain a été fait en suivant les mêmes étapes (filtration, transport, acidification) avec de l'eau ultra-pure milli-Q (MQ) et un filtre vierge.

Ce sont 23 échantillons d'eau et 23 échantillons de filtres qui ont été récupérés lors de la campagne de terrain ainsi qu'un blanc de terrain.

2.2 Analyse en laboratoire

Toutes les étapes de prétraitement et de traitement des échantillons se sont déroulées en salle blanche ISO 5 (classe 100) à l'UQAM (Geotop). L'étape du séchage des sédiments s'est toutefois faite dans une salle de laboratoire dont les conditions ne sont pas contrôlées, à l'UQAM. Les acides utilisés étaient ultra-purs (distillation en système Quartex (Qtx)) ou *sub-boiled* (SB, distillateur en Téflon Svilex) afin qu'ils aient une qualité adéquate pour l'analyse des métaux traces et ultra-traces ainsi que des isotopes.

2.2.1 Tests de digestion ou de lessivage

La méthode de digestion préconisée par la littérature comporte des acides très forts (HNO_3 SB (15 N) et acide fluorhydrique (HF) SB (29 N), à 100°C), qui digèrent en totalité les sédiments. Cette technique est très utilisée en géologie. L'idée étant ici de vérifier l'impact de la mine sur l'environnement, une digestion aussi forte n'était pas souhaitable. Celle-ci aurait dissout une quantité plus grande de métaux, notamment en Pb (la totalité dans l'échantillon) et n'aurait pas représenté le lessivage présent sur le site de l'étude. Aussi, considérant que les concentrations en métaux et les isotopes du plomb allaient être analysés sur la même matrice de digestion, il fallait donc une digestion moins intense, voir seulement du lessivage, tout en permettant d'avoir des résultats représentatifs dans les deux analyses.

Une revue de littérature a été réalisée et il en est ressorti qu'il n'y avait pas de méthode commune de mise en solution pour les sédiments et les filtres. Parmi les méthodes utilisées le plus souvent dans les articles de cette revue de littérature, cinq ont été sélectionnées afin de faire des tests : le chlorure de calcium ($CaCl_2$), l'acide acétique (CH_3COOH), l'acide bromhydrique (HBr), la combinaison de HF et HNO_3 et l'eau ultra-pure Milli-Q. L'agent de mise en solution, leur concentration ainsi que la ou les sources littéraires pour les cinq tests sont présentés dans le tableau 2.1.

Ces tests ont été effectués sur deux échantillons afin de comparer les résultats isotopiques des différentes techniques. Les protocoles de ces cinq tests sont décrits à l'annexe B.

Tableau 2.1 Information sur les méthodes de mise en solution des sédiments et des filtres.

Extractant agent	Concentration	References
$CaCl_2$	0,01 mol/L	Sahuquillo (2003)
CH_3COOH	0,43 mol/L	Sahuquillo (2003) ; Segura *et al.* (2016)
HBr	0,5 N	Negrel et Roy (2002) ; Roy (1996)
HF et HNO_3	29 N et 15 N	Townsend et Snape (2002)
Eau Milli-Q	-	Shoji *et al.* (2008) ; Tabelin *et al.* (2018) ; Saria *et al.* (2006)

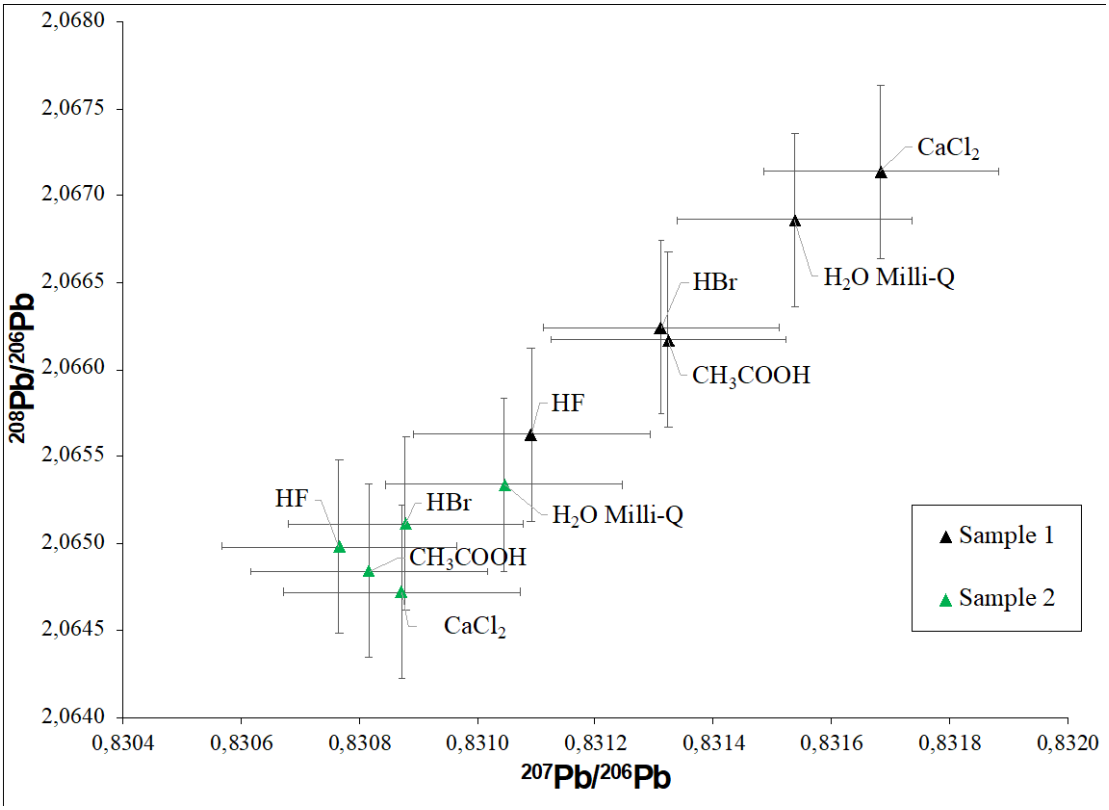

Figure 2.3 Résultats des cinq tests de mise en solution sur deux échantillons de sédiments. Les barres d'erreur représentent l'erreur standard relative sur 10 ans du standard interne CGPb1.

Les rapports isotopiques obtenus pour ces tests (figure 2.3) se retrouvent à l'intérieur des barres d'erreur (2σ) correspondant à l'erreur standard relative du standard interne (CGPb1) sur 10 ans, si l'on exclut les données extrêmes, soit le $CaCl_2$ et le HF pour l'échantillon 1. Il est possible de dire qu'il n'y a pas de différence significative entre les méthodes qui comportent l'utilisation du HBr et du CH_3COOH dans les deux échantillons.

La technique utilisant le $CaCl_2$ a été exclue, puisque celle-ci engendrait un écart élevé dans le cas de l'échantillon 2. En plus, la poudre de $CaCl_2$ utilisée n'était pas de qualité d'analyse de métaux traces ou ultra-traces, ce qui pouvait engendrer une contamination des échantillons. La technique de digestion à l'aide de la HF et du HNO_3 e été également exclue, jugée trop intense pour répondre aux objectifs de ce mémoire. Par contre, l'utilisation de ces techniques prouve le fait que la majorité des résultats obtenus par les tests de lessivage ont des écarts peu significatifs.

Puisque les sédiments ont déjà été parcouru par de l'eau sur le terrain, il était craint que peu de métaux ressortent de cette procédure. Ainsi, le lessivage à l'aide du HBR a donc été utilisé autant pour les filtres que pour les sédiments. Pour les terrils miniers, il était souhaité de ressortir les métaux le plus naturellement lessivé par les processus naturels, c'est donc pour cette raison que le lessivage à l'aide de l'eau milli-Q a été utilisé.

Puisque l'idée de l'étude est d'évaluer les impacts environnementaux de la mine abandonnée sur l'environnement, il est donc important de ne pas trop attaquer les échantillons afin d'avoir un signal représentatif de la réalité (lessivage de l'eau de pluie ou de la fonte de la neige sur les résidus miniers), tout en ayant une concentration suffisante afin de pouvoir mesurer les teneurs en métal et surtout, en plomb. Par contre, il faut être conscient et prudent en comparant les données avec d'autres études.

Bien que la majorité des tests aient donné des résultats à l'intérieur de 2σ pour les rapports isotopiques, les concentrations en métaux sont influencées par le protocole de mise en solution. En effet, il est reconnu qu'une solution d'eau régale (HNO_3 et HCl) ne dissout pas tous les silicates présents dans les sédiments (Baize, 2009).

Une digestion réalisée par du HF permet de dissoudre totalement les échantillons, dont tous les éléments présents dans des sédiments silicatés (Baize, 2009). Aucun test de pourcentage de récupération n'a été réalisé avec les cinq agents de mise en solution. Toutefois, les résultats de Kamenov (2008) et Roy (1996) ont démontré que 54 à 88% du Pb contenu dans les échantillons de sols et sédiments a été récupéré avec la technique du lessivage avec HBr 0,5N.

2.2.2 Préparation des échantillons

2.2.2.1 Sédiments et terrils

Les sédiments ont été séchés à l'air durant quatre à cinq jours et tamisés à 220 µm à l'aide d'un tamiseur électrique (As200 basic Retsch) (Gao *et al.*, 2008, 2012 ; MacKenzie et Pulford, 2002 ; Yurkevich *et al.*, 2017). Les échantillons de sédiments de fond de ruisseaux et rivières ont été lessivés par du HBr. Les échantillons de terrils ont été lessivés par l'eau Milli-Q. Les méthodes sont expliquées à l'annexe B. Ensuite, les échantillons ont été évaporés à sec sur une plaque chauffante à 85°C pendant 12 heures.

Afin de s'assurer que la méthode ne comporte aucune trace de contamination, un blanc de procédure a été réalisé en suivant les mêmes étapes que les échantillons. Dans ce cas-ci, le blanc de procédure a été fait en ajoutant à de l'eau MQ, à chaque série

d'analyse, 0,005 g de plomb commun enrichi artificiellement en ^{206}Pb (*spike*) dans un bécher en téflon (Savillex). Seuls les blancs ont été enrichis artificiellement avec le traceur ^{206}Pb, puisqu'ils se retrouveront avec des concentrations très basses. Cette dilution isotopique permet de mesurer les blancs très précisément, et est indépendante du rendement de chimie (Albarède, 1995).

2.2.2.2 Particules en suspension

Les particules sur les filtres ont été mises en solution par du HBr, puis mises aux ultrasons pendant 1 heure à froid (protocole à l'annexe B pour les sédiments). La solution a ensuite été transvidée dans un tube à centrifuger préalablement lavé avec de l'acide et le filtre a été rincé avec du HBr. Cette solution de rinçage a aussi été transvidée dans le tube à centrifuger. Les échantillons centrifugés ont ensuite été évaporés sur une plaque chauffante à 85°C durant 12 heures. Un blanc de méthode (filtre vierge) et un blanc de terrain (filtre provenant de la filtration de l'eau MQ sur le terrain) ont été analysés de la même manière afin de déceler toute contamination possible. Ils ont été enrichis au ^{206}Pb.

2.2.2.3 Phase dissoute de l'eau

Les échantillons d'eau filtrée, acidifiés à pH ~ 2, ont été divisés en deux afin de permettre l'analyse des isotopes du plomb et des concentrations en métaux. Après centrifugation à 4 000 rpm durant 10 minutes, deux aliquotes de 5 mL ont été transférées dans deux tubes à centrifuger de 15 mL préalablement lavés.

2.2.2.4 Séparation pour les deux analyses appropriées

Pour les sédiments, déchets miniers des terrils ainsi que les particules en suspension, une fois l'échantillon mis à sec, celui-ci a été remis en solution de HNO_3 2% (environ 2 mL) en passant par une phase d'ultrasons. Une aliquote d'environ 1 mL de cette solution a été transférée dans un bécher Savillex propre pour la suite des manipulations pour l'analyse du plomb. Le mL restant a été transféré dans un tube à centrifuger de 15 mL prélavé et rempli jusqu'à 5 mL avec du HNO_3 2% pour l'analyse des métaux.

2.2.3 Analyse des concentrations en métaux des sédiments, des particules en suspension et de la phase dissoute de l'eau

Les métaux ont été mesurés dans toutes les matrices au laboratoire du département des sciences biologiques de l'Université de Montréal (UdeM) sur un Agilent 8900 ICP-QQQ avec MS/MS. Les échantillons en HNO_3 2% y ont été directement injectés, suite à une dilution dans certains cas. Au total, 27 éléments ont été analysés : sodium (Na), magnésium (Mg), aluminium (Al), calcium (Ca), sélénium (S), potassium (K), titane (Ti), chrome (Cr), manganèse (Mn), fer (Fe), cobalt (Co), nickel (Ni), cuivre (Cu), zinc (Zn), vanadium (V), strontium (Sr), arsenic (As), sélénium (Se), molybdène (Mo), argent (Ag), cadmium (Cd), antimoine (Sb), baryum (Ba), thallium (Ti), plomb (Pb), thorium (Th) et uranium (U).

Plusieurs gaz (c.-à-d. hélium (He), dihydrogène (H_2) et dioxygène (O_2)) ont été utilisés afin de limiter les interférences possibles (polyatomiques) et les résultats ayant les meilleures précisions (% RSD) ont été conservés. Les résultats dont le pourcentage de précision était supérieur à 20% ont été exclus. Les éléments dont la concentration est sous la limite de détection de l'appareil sont notés MDL (*Method detection limit*). Ces limites de détection apparaissent à l'annexe C.

Des standards ont été utilisés de manière à ce que les résultats satisfassent les critères de la certification d'inter-calibration du *Canadian Association for Laboratory Accreditation* (CALA). Pour s'assurer de la qualité et de la précision des mesures, un matériel certifié a été analysé avec les échantillons de la phase dissoute de l'eau (SLRS-6, matériau de référence pour les traces de métaux et autres constituants dans les eaux fluviales, *National Research Council of Canada*). Il n'y a pas eu d'analyse de matériaux de référence pour les phases particulaires et les sédiments.

Des standards internes certifiés ont été analysés à chaque 10-12 échantillons : OPR2 et CALA4. Dans le cas des trois standards, des écarts de concentration de ±20% entre les concentrations connues des standards et les résultats obtenus étaient acceptés. La moyenne des écarts est présentée à l'annexe C.

Les concentrations ont été corrigées avec les blancs de méthodes et de terrain. À l'aide de la concentration mesurée dans les échantillons de sédiments, des facteurs de dilution et du poids initial des échantillons, il a été possible de calculer la quantité de métaux présents dans les échantillons de sédiments.

2.2.4 Analyse des rapports isotopiques du plomb

2.2.4.1 Séparation et purification des échantillons de sédiments et des filtres

Les échantillons de sédiments et de particules en suspension destinés à l'analyse isotopique du plomb à l'ICP-MS, en HNO_3, sont évaporés avec quelques gouttes de HBr 0,8 N afin de les convertir en forme chimique de bromure. Une colonne de séparation avec une résine AG1-X8 (200 mailles) a été utilisée pour séparer et purifier le plomb selon la méthode décrite à l'annexe B (Manhes *et al.*, 1978).

Le plomb contenu dans l'échantillon se fixe à la résine grâce à son affinité avec celle-ci et sera par la suite élué à l'aide de l'acide chlorhydrique (HCl) 6N SB dans un bécher propre afin d'avoir une solution contenant presque exclusivement du Pb.

2.2.4.2 Mesure des rapports isotopiques du plomb dans les sédiments et les filtres

L'analyse des rapports isotopiques du plomb ($^{208}Pb/^{204}Pb$, $^{207}Pb/^{204}Pb$, $^{206}Pb/^{204}Pb$, $^{207}Pb/^{206}Pb$, $^{208}Pb/^{206}Pb$) dans les sédiments, les terrils et les filtres a été réalisée par MC-ICP-MS (*Multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometer*) (Nu Plasma II™) couplé à un désolvateur CETAC Aridus II™ dans le laboratoire des isotopes stables non traditionnels et radiogéniques de l'UQAM. Cet appareil est généralement utilisé pour des échantillons de roches, sédiments et minéraux (donc fortement concentrés) sur détecteurs de types Faraday, ce qui engendre un bruit de fond relativement élevé. Cela explique que les échantillons d'eau ont été analysés par HR-ICP-MS (cf §2.2.2.3).

Le principe du MC-ICP-MS est de produire des ions chargés positivement grâce à un plasma (Vervoort et Mueller, 2018). Les ions sont accélérés et dirigés vers un champ magnétique afin d'être séparés selon leur masse. Les collecteurs mesurent ces ions sous forme de tension, en volt (V). Les rapports isotopiques sont obtenus en comparant les tensions des différents collecteurs, donc des différentes masses.

Pour l'analyse, les échantillons secs post-chimie sont repris en solution et solubilisé aux ultrasons dans 1 mL de HNO_3 2% contenant une quantité connue de standard de thallium (1,25 ppb). Le signal acceptable doit être entre 0,2 et 20 V. L'ajout de thallium corrige le biais de masse des isotopes du Pb, qui ont tendance à être supérieurs à leur valeur réelle, puisque les isotopes lourds sont transmis préférentiellement dans l'appareil (Belshaw *et al.*, 1998 ; Woodhead, 2002).

L'analyse du standard NIST NBS 981 au début, à la fin et à chaque cinq échantillons permet de calculer le facteur de correction à appliquer (Belshaw *et al.*, 1998 ; Yuan *et al.*, 2016). Les valeurs admises pour ce standard sont : $^{207}Pb/^{206}Pb$ = 0, 91475, $^{208}Pb/^{206}Pb$ = 2,16771, $^{208}Pb/^{204}Pb$ = 36,7219, $^{207}Pb/^{204}Pb$ = 15,4919 et $^{206}Pb/^{204}Pb$ = 16,9405. Le thallium a une masse similaire à celle du Pb et sa concentration dans les échantillons est très faible, voire négligeable, ce qui en fait un très bon élément pour faire la correction de masse à l'aide de ses rapports isotopiques et sa concentration connue (Newman et Georg, 2012). Un standard interne, le CGPB1, analysé à chaque série d'analyses depuis 10 ans, permet de suivre la stabilité à long terme des résultats (tableau 2.2).

Tableau 2.2 Moyenne des résultats sur 10 ans de la mesure des rapports isotopiques du standard interne CGPB1 et l'écart-type sur le MC-ICP-MS, UQAM.

	$^{208}Pb/^{204}Pb$	$^{207}Pb/^{204}Pb$	$^{206}Pb/^{204}Pb$	$^{207}Pb/^{206}Pb$	$^{208}Pb/^{206}Pb$
10-years average CGPb1	37,978	15,698	18,592	0,8444	2,0428
Standard deviation (1σ)	0,021	0,007	0,008	0,0002	0,0005

2.2.4.3 Mesure des rapports isotopiques du plomb dans la phase dissoute de l'eau

Les rapports isotopiques des échantillons d'eau ont été analysés par un Nu Attom HR-ICP-MS au laboratoire des isotopes stables non traditionnels et radiogéniques de l'UQAM. Il permet un plus faible bruit de fond grâce à la mesure sur compteur d'ions de type multiplicateur d'électrons à dynodes discrètes, idéal pour l'analyse des échantillons plus faiblement concentrés (ppb à ppt) comme c'est le cas pour les eaux. Les échantillons, déjà acidifiés en HNO_3 et centrifugés, y sont directement introduits à l'aide d'un injecteur automatique ASX-112FR placé dans une salle blanche portative (CETAC ENC-500) pour protéger les échantillons de la contamination externe.

Les standards internes de Pb (NIST-SRM-981 et CGPb1) ont été introduits à différentes concentrations pour permettre un étalonnage sur l'ensemble de la gamme de concentration des échantillons (1,2 ppb, 4,1 ppb, 100 ppt et 310 ppt). Un standard tertiaire, le BCR, a été également utilisé pour la plus basse concentration, puisqu'une majorité des échantillons se trouvait dans cette gamme. Les rapports isotopiques ont été corrigés. Les erreurs sur les rapports isotopiques pour chaque gamme de concentration ont été calculées en utilisant l'écart-type des standards NIST-SRM-981 analysés lors de la série d'analyse et seront présentées sur les graphiques subséquemment. Les erreurs sur les standards CGPb1 et BCR sont présentés dans le tableau 2.3.

Tableau 2.3 Rapports isotopiques et précision (%) des rapports isotopiques des standards analysés pour la courbe d'étalonnage dans l'analyse des échantillons de la phase dissoute de l'eau sur HR-ICP-MS, UQAM.

Standard (concentration)		**CGPb1** (100 ppt)	**CGPb1** (4,1 ppb)	**CGPb1** (1,2 ppb)	**BCR** (100 ppt)
$^{208}Pb/^{204}Pb$		38,042	38,218	38,048	38,644
	Accuracy	0,17%	0,63%	0,18%	-0,14%
$^{207}Pb/^{204}Pb$		15,711	15,749	15,723	15,544
	Accuracy	0,08%	0,33%	0,16%	-0,55%
$^{206}Pb/^{204}Pb$		18,640	18,681	18,615	18,742
	Accuracy	0,26%	0,48%	0,12%	-0,42%
$^{207}Pb/^{206}Pb$		0,8456	0,845	0,845	0,832
	Accuracy	0,01%	0,20%	0,13%	-
$^{208}Pb/^{206}Pb$		2,043	2,047	2,045	2,058
	Accuracy	0,15%	0,04%	0,05%	-

2.2.5 Analyse des concentrations en métaux des sédiments, des particules en suspension et de la phase dissoute de l'eau

Les métaux ont été mesurés dans toutes les matrices au laboratoire du département des sciences biologiques de l'Université de Montréal (UdeM) sur un Agilent 8900 ICP-QQQ avec MS/MS. Les échantillons en HNO_3 2% y ont été directement injectés, suite à une dilution dans certains cas. Au total, 27 éléments ont été analysés : sodium (Na), magnésium (Mg), aluminium (Al), calcium (Ca), sélénium (S), potassium (K), titane (Ti), chrome (Cr), manganèse (Mn), fer (Fe), cobalt (Co), nickel (Ni), cuivre (Cu), zinc (Zn), vanadium (V), strontium (Sr), arsenic (As), sélénium (Se), molybdène (Mo), argent (Ag), cadmium (Cd), antimoine (Sb), baryum (Ba), thallium (Ti), plomb (Pb), thorium (Th) et uranium (U).

Plusieurs gaz (c.-à-d. hélium (He), dihydrogène (H_2) et dioxygène (O_2)) ont été utilisés afin de limiter les interférences possibles (polyatomiques) et les résultats ayant les meilleures précisions (% RSD) ont été conservés. Les résultats dont le pourcentage de précision était supérieur à 20% ont été exclus. Les éléments dont la concentration est sous la limite de détection de l'appareil sont notés MDL (*Method detection limit*). Ces limites de détection apparaissent à l'annexe C.

Des standards ont été utilisés de manière à ce que les résultats satisfassent les critères de la certification d'inter-calibration du *Canadian Association for Laboratory Accreditation* (CALA). Pour s'assurer de la qualité et de la précision des mesures, un matériel certifié a été analysé avec les échantillons de la phase dissoute de l'eau (SLRS-6, matériau de référence pour les traces de métaux et autres constituants dans les eaux fluviales, *National Research Council of Canada*). Il n'y a pas eu d'analyse de matériaux de référence pour les phases particulaires et les sédiments.

Des standards internes certifiés ont été analysés à chaque 10-12 échantillons : OPR2 et CALA4. Dans le cas des trois standards, des écarts de concentration de ±20% entre les concentrations connues des standards et les résultats obtenus étaient acceptés. La moyenne des écarts est présentée à l'annexe C.

Les concentrations ont été corrigées avec les blancs de méthodes et de terrain. À l'aide de la concentration mesurée dans les échantillons de sédiments, des facteurs de dilution et du poids initial des échantillons, il a été possible de calculer la quantité de métaux présents dans les échantillons de sédiments.

2.3 Analyse statistique

2.3.1 Indice de pollution

Il existe plusieurs indices de pollution afin de caractériser un milieu, que ce soit un milieu aquatique ou terrestre (Kumar *et al.*, 2020). Dans le cadre de ce mémoire, seul le facteur d'enrichissement (EF) sera utilisé. Le EF est un très bon outil pour distinguer les métaux lourds d'origine humaine *vs* d'origine naturelle. Il consiste à normaliser une concentration en métal par rapport à une caractéristique du milieu, soit la texture des sédiments (grosseur des grains), la concentration d'un métal de référence (Al, Fe, Li) ou la quantité de matière organique (Daskalakis et O'Connor, 1995 ; Maftei *et al.*, 2014). Cette normalisation est ensuite comparée aux mêmes concentrations dans un environnement naturel (FGN ou FPGN) ou à la composition de l'UCC.

L'élément de référence doit être un élément présent en grande quantité, dont la concentration n'est pas anthropogénique et dont la concentration est stable (aucune mobilité verticale ou de dégradation ; élément conservatif) (Barbieri, 2016 ; Kumar *et al.*, 2020 ; Nweke et Ukpai, 2016). En plus, l'élément doit avec une covariance élevée avec les éléments étudiés et la régression linéaire doit être près de zéro (Daskalakis et O'Connor, 1995). L'aluminium a donc été utilisé.

Les concentrations de l'UCC seront utilisées selon les données de Rudnick et Gao (2014). L'équation 2.1 montre le calcul effectué pour calculer le EF, sur les données de sédiments et des particules en suspension :

Équation 2.1 Calcul des facteurs d'enrichissement.

$$\boldsymbol{EF} = \frac{[\boldsymbol{M}]\boldsymbol{ech.}/[\boldsymbol{Al}]\boldsymbol{ech.}}{[\boldsymbol{M}]\boldsymbol{ucc}/[\boldsymbol{Al}]\boldsymbol{ucc}}$$

où $[M]_{ech.}$: Concentration du métal étudié dans les échantillons ;

$[Al]_{ech}$: Concentration en aluminium dans les échantillons ;

$[M]_{ucc}$: Concentration du métal étudié dans la croûte continentale supérieure ;

$[Al]_{ucc}$: Concentration en aluminium dans la croûte continentale supérieure.

2.3.2 Matrice de corrélation de Pearson

Des matrices de corrélation Pearson ont été réalisées à l'aide du logiciel RStudio et du *package corrplot.* Certaines données étaient non détectées par la méthode dans le cas de la phase dissoute (sous la MDL), il a été choisi de les exclure. Les données sous la MDL pour les sédiments et la phase particulaire n'ont pas été utilisées afin de calculer les facteurs d'enrichissement.

Afin de retirer les données notées NA dans RStudio, l'option « *pairwise.complete.obs* » a été utilisée. Cette option utilise donc seulement les paires complètes de données dans le calcul de la corrélation (Signorell, s. d.).

À des fins statistiques, les corrélations seront considérées comme très fortes lorsque ±0,9~R~1,0, fortes lorsque ±0,7~R~0,9 et modérées lorsque ±0,5~R~0,7 (Hinkle *et al.*, 2003). Une valeur de R sous 0,5 indique une corrélation faible et nulle lorsque R = 0.

2.3.3 Représentation du bassin de rétention

L'outil *Interpolation IDW* sur le logiciel QGIS a permis de faire des cartes représentant les concentrations en Pb, les rapports isotopiques en Pb ainsi que les EF sur l'ensemble du bassin de rétention Pinul. Cette méthode permet de représenter les données en considérant que l'influence du paramètre analysé en un point décroit avec la distance (ArcMap, 2016). Une puissance de 2 ainsi qu'un quadrillage de 100 x 96 ont été utilisés.

CHAPITRE III

RÉSULTATS

Le chapitre suivant traitera des résultats obtenus pour les échantillons de sédiments, de particules en suspension et de la phase dissoute de l'eau. Il sera divisé en trois grandes catégories: 1) les concentrations en métaux, dont le plomb ; 2) les facteurs d'enrichissement, et 3) les rapports isotopiques du plomb.

Néanmoins, les filtres utilisés pour les eaux n'ont pas été pesés avant la campagne de terrain. Cela ne permet donc pas de calculer une concentration métallique en ppm pour les particules en suspension. Un rapport de concentrations élémentaires ([Al]/[Pb]) sera alors utilisé. L'aluminium est un élément conservatif couramment utilisé pour normaliser les concentrations (Ackermann, 1980 ; Barbieri, 2016 ; Daskalakis et O'Connor, 1995 ; Ettler *et al.*, 2006).

Il est important de spécifier qu'à la suite de l'analyse préliminaire des résultats, il s'est avéré que le point WS2 était contaminé. En effet, alors qu'il devait être un échantillon d'origine naturel, celui-ci avait des concentrations en métaux très élevées et des rapports isotopiques ressemblant aux échantillons de la coulée de débris. Il a donc été retiré des résultats.

3.1 Concentrations en métaux des matrices

Les concentrations en 27 métaux ont été quantifiées dans les trois matrices récoltées. Toutefois, seulement les métaux d'intérêt, principalement le plomb, seront exposés ici. Toutes les concentrations sont présentées dans l'annexe D.

3.1.1 Sédiments et terrils miniers

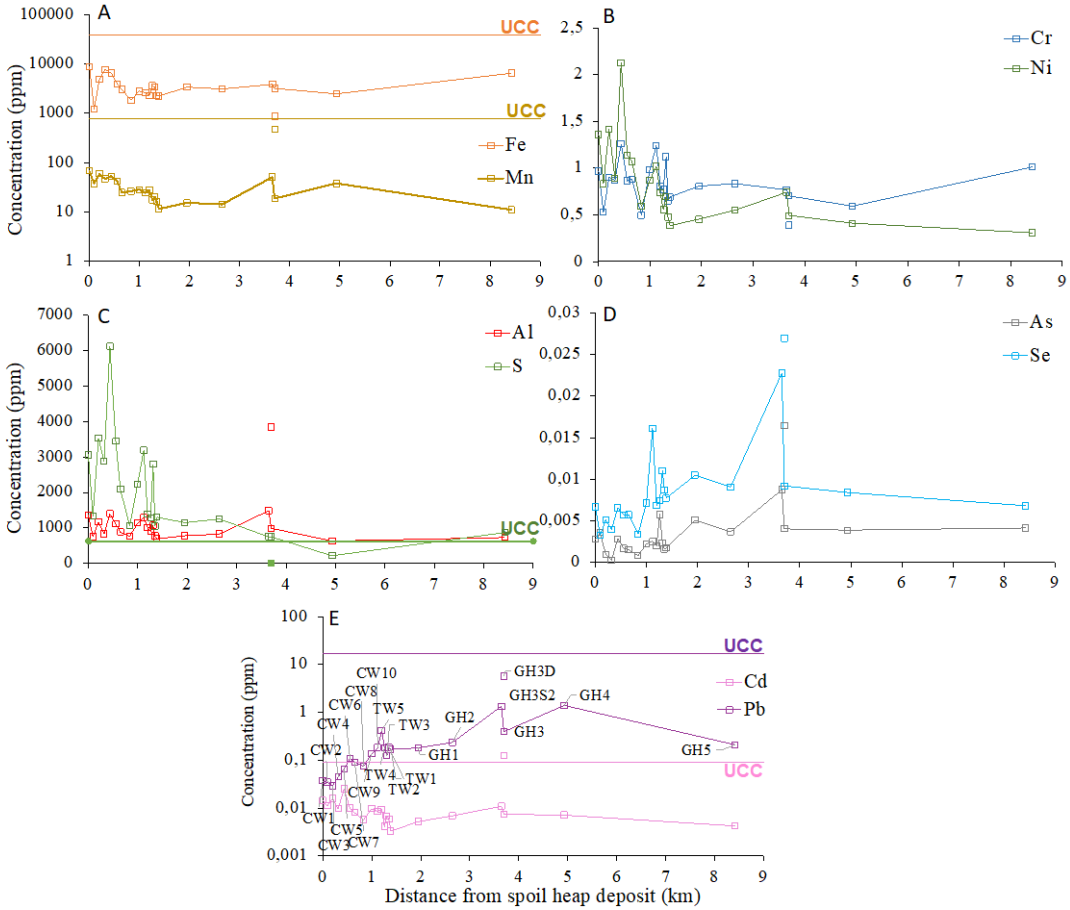

Figure 3.1 Concentrations de dix métaux (ppm) dans les sédiments en fonction de la distance du terril minier Pinul : A) fer et manganèse, B) chrome et nickel, C) aluminium et soufre, D) arsenic et sélénium et E) cadmium et plomb. L'axe y pour les figures A et E est en $\log_{10}$. La droite horizontale représente la valeur de l'UCC (Rudnick et Gao, 2014). Pour Cr, Ni, Al, As et Se, la valeur de l'UCC était trop grande.

La figure 3.1 montre les concentrations en plusieurs métaux (Fe, Mn, Cr, Ni, Al, S, As, Se, Cd et Pb) dans les sédiments par rapport à la distance du terril minier. Tous les éléments suivent la même tendance, excepté le soufre. Les concentrations en plomb dans les sédiments augmentent plus les échantillons sont éloignés du terril minier, pour atteindre un maximum à environ 5 km, au point GH4 (1,40 ppm). Ensuite, les valeurs redescendent au même niveau que les concentrations dans le bassin de rétention et au début de la rivière Neagra, autour de 0,21 ppm. La concentration la plus basse se situe au point CW3 (300 m) avec 0,029 ppm. De plus, les concentrations en plomb sont toutes en dessous de la valeur de l'UCC, d'environ un facteur 100.

L'échantillon GH3D représente un échantillon pris sur un petit affluent de la rivière Neagra nommé Hagiul, qui se jette dans la rivière Neagra tout juste avant l'échantillon GH3, à environ 4 km du terril. Le ruisseau Hagiul n'est pas affecté par la mine directement. Il drainerait donc un environnement naturel. Or, dans la rivière Neagra, de la mousse et des cernes bleutés autour des roches indiquaient la présence d'une substance inconnue non naturelle. Cette dernière a pu être relâchée soit directement dans la rivière Neagra ou dans le ruisseau Hagiul (figure 2.2). Ici, il est intéressant de noter que le point GH3D contient des sédiments à forte teneur en plomb (5,78 ppm) par comparaison aux autres échantillons. En plus, les sédiments de la rivière Neagra, en amont du ruisseau Hagiul, contiennent des concentrations en plomb plus élevées que les sédiments en aval de la confluence avec le ruisseau Hagiul : 1,34 ppm pour S2GH3 et 0,4 ppm pour GH3.

Les données statistiques des concentrations métalliques dans les sédiments des échantillons récoltés ainsi que les valeurs de l'UCC sont présentées dans le tableau 3.1. Cinq échantillons étaient sous la MDL pour l'arsenic et l'argent, deux pour l'étain et l'uranium et un seul pour le sélénium. Toutes les concentrations en métaux dans les sédiments sont sous la valeur de l'UCC, excepté celles pour le soufre.

Tableau 3.1 Données statistiques des concentrations en ppm analysées dans les sédiments provenant de la coulée de débris, du bassin de rétention et de la rivière Neagra ainsi que les données de l'UCC.

Metals	Concentrations (ppm) n = 52				UCC[b] (ppm)
	Min	Max	Mean	Median	
Al	620,1	3842	967,4	836,2	81 527
Mg	34,0	737,5	191,8	157,9	14 958
Na	2,52	55,69	13,81	12,10	24 262
Ca	39,52	5133	455,6	236,2	25 661
S	9,46	6113	1085	745,1	621
K	11,44	137,1	37,39	31,76	23 246
Cr	0,199	1,26	0,60	0,51	92
Mn	1,143	467,1	29,10	16,75	774,6
Fe	408,6	8802	2219	1264	39 181
Co	0,0520	3,06	0,62	0,51	17,3
Ni	0,0966	2,13	0,55	0,46	47
Cu	1,1778	5,66	2,70	2,65	28
Ti	0,355	5,74	1,56	1,39	-
Zn	0,320	9,78	1,70	1,39	67
V	0,658	7,92	2,22	1,51	97
Sr	0,163	32,85	1,42	0,65	320
As	MDL[a]	0,016	0,0031	0,0024	4,8
Se	MDL	0,027	0,0073	0,0065	0,09
Mo	0,00158	0,015	0,0056	0,0045	1,1
Ag	MDL	0,036	0,0090	0,0078	0,053
Cd	0,00144	0,13	0,0095	0,0068	0,09
Ba	0,045	80,72	4,17	1,68	628
Tl	0,00306	0,12	0,060	0,065	0,9
Pb	0,0291	5,78	0,41	0,20	17
Th	0,0112	0,32	0,117	0,091	10,5
U	MDL	0,15	0,047	0,040	2,7

[a] Les concentrations se retrouvent sous la limite de détection (MDL = *method detection limit*).
[b] Valeur de Rudnick et Gao (2014)
- Non déterminée

Les concentrations des métaux dans les terrils miniers ont été analysées et les données statistiques des concentrations en ppm sont indiquées dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2 Données statistiques des concentrations en ppm analysées dans les sédiments des terrils miniers ainsi que les données de l'UCC.

Metals	Concentrations (ppm) n= 6				UCC[a] (ppm)
	Min	Max	Mean	Median	
Al	0,670	1026	566,1	619,0	81 527
Mg	0,262	187,6	104,1	114,3	14 959
Na	1,055	71,52	39,539	42,79	24 262
Ca	0,855	328,0	145,62	126,8	25 662
S	1,740	3933	2168	2369	621
K	0,579	10,51	3,924	2,30	23 246
Cr	0,003	1,46	0,796	0,861	92
Mn	0,033	9,86	4,23	3,51	774,6
Fe	1,23	2264	1231	1329	39 181
Co	0,001	0,286	0,133	0,123	17,3
Ni	0,002	0,32	0,186	0,213	47
Cu	0,003	1,43	0,796	0,876	28
Ti	0,030	5,55	2,62	2,46	-
Zn	0,013	1,39	0,791	0,881	67
V	0,002	1,13	0,616	0,667	97
Sr	0,005	1,24	0,692	0,763	320
As	0,002	3,14	1,71	1,85	4,8
Se	0,004	0,322	0,179	0,194	0,09
Mo	0,00007	0,00433	0,00191	0,00160	1,1
Ag	0,00005	0,00018	0,00009	0,00005	0,053
Cd	0,0002	0,004	0,002	0,001	0,09
Sb	0,0001	0,045	0,016	0,008	-
Ba	0,037	0,994	0,381	0,246	628
Tl	0,001	0,074	0,042	0,046	0,9
Pb	0,005	0,430	0,139	0,061	17
Th	0,0004	0,186	0,102	0,111	10,5
U	0,00004	0,031	0,018	0,021	2,7

[a] Valeurs de Rudnick et Gao (2014)
- Non déterminée

Toutes les concentrations de métaux des échantillons de terrils miniers, excepté pour le soufre, sont sous les valeurs de l'UCC.

Il existe peu de normes de qualité quant aux concentrations métalliques dans les sédiments. Maftei *et al.* (2014) citent quelques critères de qualité des sédiments en Roumanie : 29 ppm pour l'arsenic, 100 ppm pour le chrome, 35 ppm pour le nickel, 150 ppm pour le zinc, 0,8 ppm pour le cadmium, 40 ppm pour le cuivre et 85 ppm pour le plomb. Aucune des concentrations maximales répertoriées dans le tableau 3.1 et le tableau 3.2 n'excède ces critères de qualité.

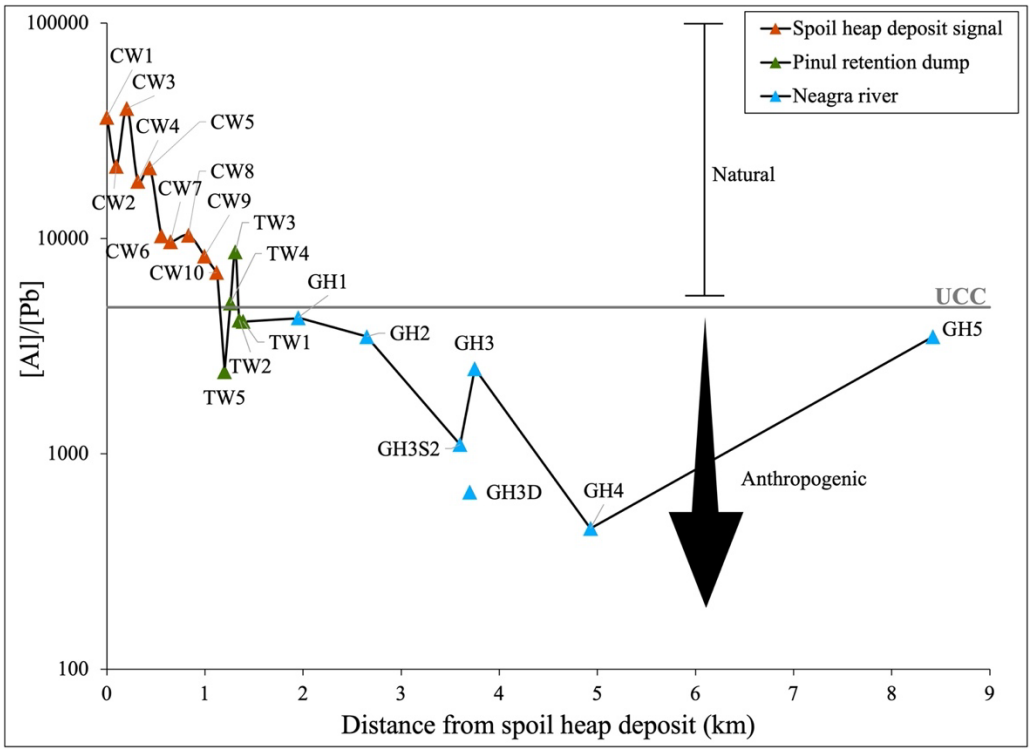

Figure 3.2 Rapports des concentrations [Al]/[Pb] en fonction de la distance du terril minier Pinul dans les échantillons de sédiments. La droite en gris représente ce même rapport, mais dans l'UCC. L'axe y est en $\log_{10}$.

La figure 3.2 montre les rapports de concentration [Al]/[Pb] dans les sédiments en fonction de la distance du terril. Lorsque le rapport [Al]/[Pb] diminue, cela indique une augmentation de la concentration en plomb, donc une augmentation de l'apport de l'activité anthropique. Ici, il semblerait que le plomb d'origine anthropique augmente en s'éloignant du terril minier Pinul lorsque le rapport des échantillons est comparé à celui de l'UCC. En ce sens, tous les échantillons de sédiments collectés dans la coulée de débris et une partie des échantillons récoltés dans le bassin de rétention auraient du plomb d'origine naturel. Les autres échantillons, donc de la rivière Neagra ainsi qu'une partie du bassin de rétention, seraient d'origine anthropique.

3.1.2 Particules en suspension de l'eau

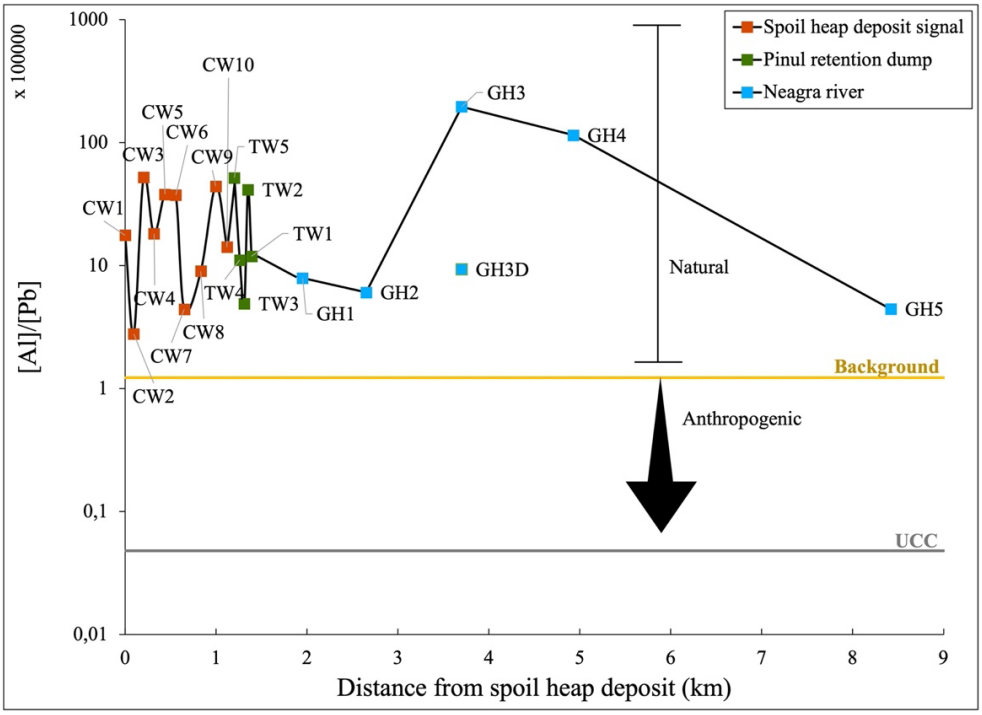

Figure 3.3 Rapports des concentrations [Al]/[Pb] en fonction de la distance du terril minier Pinul dans les particules en suspension de l'eau. L'axe y est en $\log_{10}$. La droite en gris représente le rapport dans l'UCC et en jaune, dans le signal naturel.

La figure 3.3 illustre la variation du rapport de concentration [Al]/[Pb] en fonction de la distance du terril minier Pinul dans les particules en suspension. Les rapports sont relativement stables jusqu'à 3 km, où les points les plus bas sont CW2 (278 062), TW3 (489 279), GH2 (605 307). Il y a une augmentation des rapports à 3,7 km, après la confluence avec le ruisseau Hagiul, au point GH3. Cette augmentation n'est pas reliée au ruisseau Hagiul. En effet, ce GH3D a un rapport beaucoup plus bas (933 372). Suite à ce pic d'augmentation à GH3, les rapports diminuent jusqu'à atteindre un rapport minimum, à GH5. Néanmoins, tous les échantillons indiquent un apport en plomb naturel, et ce, en comparant avec le signal naturel et avec la valeur de l'UCC.

3.1.3 Phase dissoute de l'eau

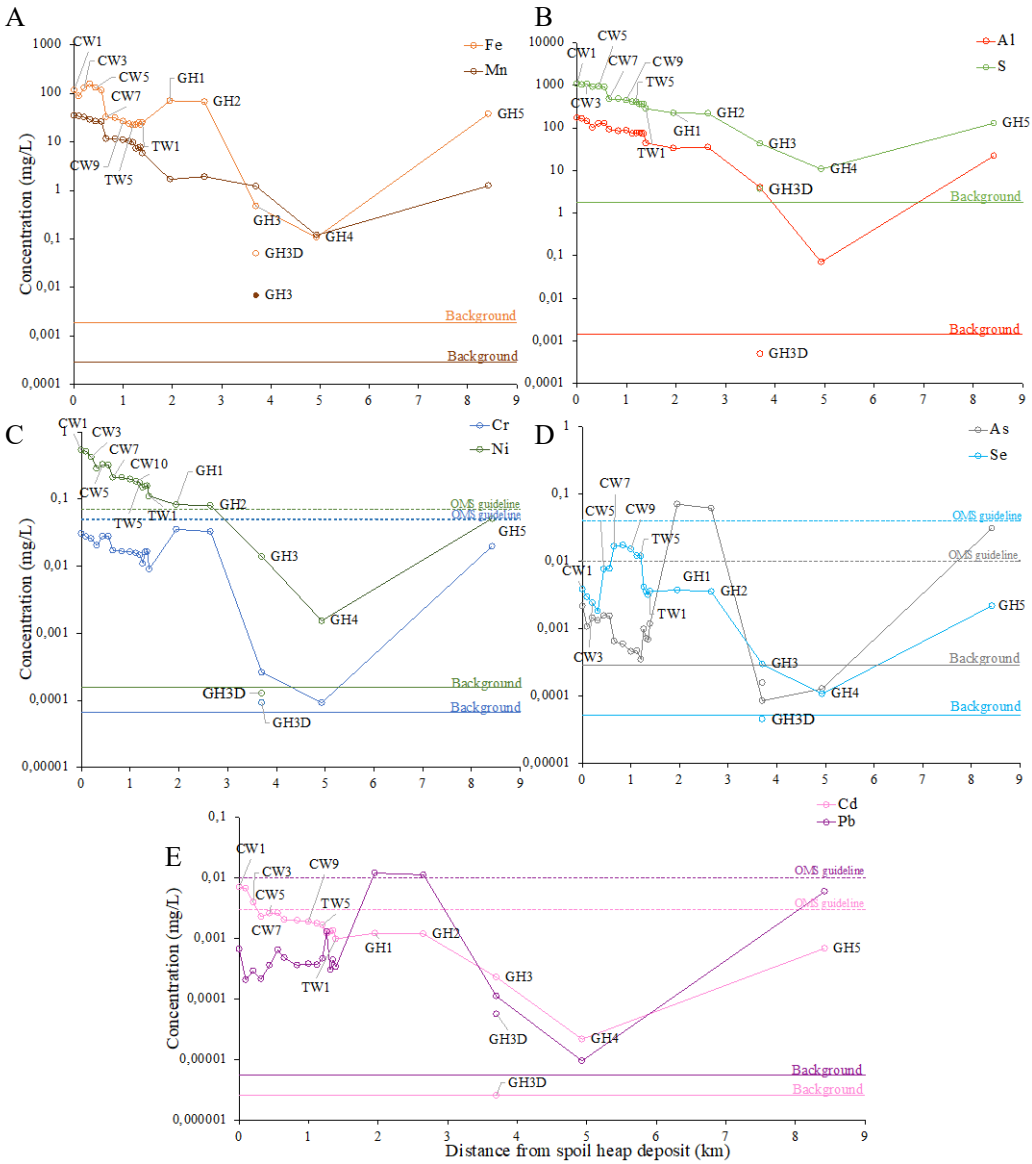

Figure 3.4 Concentrations de dix métaux (mg/L) en fonction de la distance du terril minier Pinul dans la phase dissoute de l'eau : A) fer et manganèse, B) chrome et nickel, C) aluminium et soufre, D) arsenic et sélénium, E) cadmium et plomb. L'axe y est en $\log_{10}$. Les droites pointillées représentent les normes de qualité de l'eau potable de l'OMS. Les droites pleines représentent les données du signal naturel local.

Les concentrations de dix métaux (Fe, Mn, Al, S, Cr, Ni, As, Se, Cd et Pb) en fonction de la distance du terril minier Pinul sont représentées à la figure 3.4. Presque toutes les concentrations sont au-dessus du signal naturel local. Les concentrations de l'UCC ne sont pas représentées puisque les concentrations obtenues dans la phase dissoute sont beaucoup plus petites.

Les concentrations diminuent en s'éloignant du terril minier principal, suivant deux tendances différentes selon les métaux:

- Pour le fer, le chrome, l'arsenic et le plomb : il y a une diminution le long de la coulée de débris qui draine les terrils miniers (0 à 1,5 km) et une stabilisation dans le bassin de rétention Pinul. Ensuite, les concentrations augmentent à GH1 (km 2) et GH2 (km 3). Celles en Pb et en As dépassent les critères de l'OMS de l'eau potable. GH1 représente l'échantillon le plus en amont de la rivière Neagra, à la confluence avec le ruisseau qui draine le bassin de rétention Pinul. Certains ruisseaux de drainage de la mine atteignent la rivière Neagra bien avant le point échantillonné GH1, ce qui peut expliquer cette augmentation de concentrations. Il y a une forte diminution des concentrations le long de la rivière Neagra après le point GH1, pour ensuite remonter au km 8,5 (GH5) dans le bassin de rétention Gura Haitii.
- Pour le manganèse, le soufre, l'aluminium, le nickel et le cadmium : il y a une diminution le long de la coulée de débris et dans le bassin de rétention. Les concentrations se stabilisent aux points GH1 et GH2. Elles atteignent ensuite des valeurs moindres à GH4 pour ensuite légèrement augmenter à 8,5 km.

Le point GH3D pris sur le ruisseau naturel Hagiul ne semble pas contenir de métaux qui auraient pu influencer la composition chimique de la phase dissoute au point GH3 de la rivière Neagra. En effet, contrairement aux sédiments, les concentrations en métaux n'augmentent pas en ce point. La substance bleue ne semble d'ailleurs pas amener une concentration métallique plus élevée dans l'eau filtrée.

Les comportements similaires mentionnés peuvent s'expliquer par les affinités et par la source qui relargue ces métaux. En effet, les éléments Mn-Al-S-Ni-Cd ont de très fortes à fortes corrélations entre eux (r entre 0,87 et 0,99) selon la matrice de corrélation présentée à l'annexe E. Il y a de faibles corrélations du fer avec le plomb et l'arsenic, où elles sont de 0,1 et 0,11. Les corrélations du chrome avec l'arsenic, avec le plomb et avec le fer sont modérées (0,52, 0,52 et 0,76). L'arsenic et le plomb ont toutefois une corrélation parfaite. En plus, le plomb a de très fortes corrélations avec le vanadium, le thallium et le thorium. Ainsi, il semble y avoir deux sources principales.

Le tableau 3.3 montre les données statistiques des concentrations métalliques dans la phase dissoute de l'eau de tous les échantillons, excluant le signal naturel. Ces données sont comparées aux concentrations du signal naturel échantillonné et des critères de qualité pour une eau potable de l'OMS (2017). Les résultats pour le signal naturel proviennent d'un seul point d'échantillonnage.

Tableau 3.3 Données statistiques des concentrations en métaux analysés dans la phase dissoute de l'eau, dans le signal naturel ainsi que les valeurs des critères de qualité de l'eau potable de l'OMS (2017).

Metals	Concentration (mg/L) n = 22					Drinking water threshold[c] (mg/L)
	Min	Max	Mean	Median	Background	
Al	MDL[a]	171,7	76,85	75,12	0,00142	-
Mg	1,78	162,6	69,79	61,98	1,38	-
Na	2,77	17,47	11,29	12,90	1,68	-
Ca	9,75	327,6	141,9	119,3	5,85	-
S	3,74	1076,2	484,7	410,7	1,80	-
K	0,52	7,46	3,28	2,70	0,81	-
Cr	0,000092	0,035	0,018	0,017	0,000067	0,05
Mn	0,0069	35,23	12,95	9,84	MDL	-
Fe	0,050	156,3	54,61	31,37	0,0019	-
Co	0,00017	0,54	0,20	0,19	0,00001	-
Ni	0,00013	0,54	0,20	0,17	MDL	0,07
Cu	MDL	0,25	0,078	0,073	MDL	2
Ti	MDL					-
Zn	0,000055	1,13	0,50	0,46	MDL	-
V	0,000099	0,044	0,0082	0,003	0,0014	-
Sr	0,041	0,60	0,30	0,30	0,024	-
As	0,000085	0,071	0,0085	0,001	MDL	0,01[b]
Se	0,000046	0,017	0,0059	0,004	MDL	-
Mo	MDL					-
Ag	MDL					-
Cd	0,000003	0,007	0,0020	0,0017	MDL	0,003
Ba	0,0023	0,014	0,0064	0,0067	0,0002	1,3
Tl	0,00017	0,012	0,0031	0,0022	MDL	-
Pb	0,000010	0,012	0,0017	0,0004	0,000006	0,01[b]
Th	0,00032	0,007	0,0021	0,0017	MDL	-
U	MDL	0,007	0,0024	0,0023	MDL	0,03[b]

[a] MDL = en dessous de la '*method detection limit'* de l'appareil ou donnée manquante.
[b] Critère provisoire
[c] OMS (2017)
- aucun critère

Toutes les concentrations des métaux excèdent celles du signal naturel. La concentration en soufre est en moyenne près de 300 fois plus élevée et le fer près de 30 000 fois plus élevée. Bien qu'il n'y ait pas de critères d'eau potable pour ces deux éléments, ceux-ci sont connus pour contribuer à l'acidification des eaux (Dold, 2010).

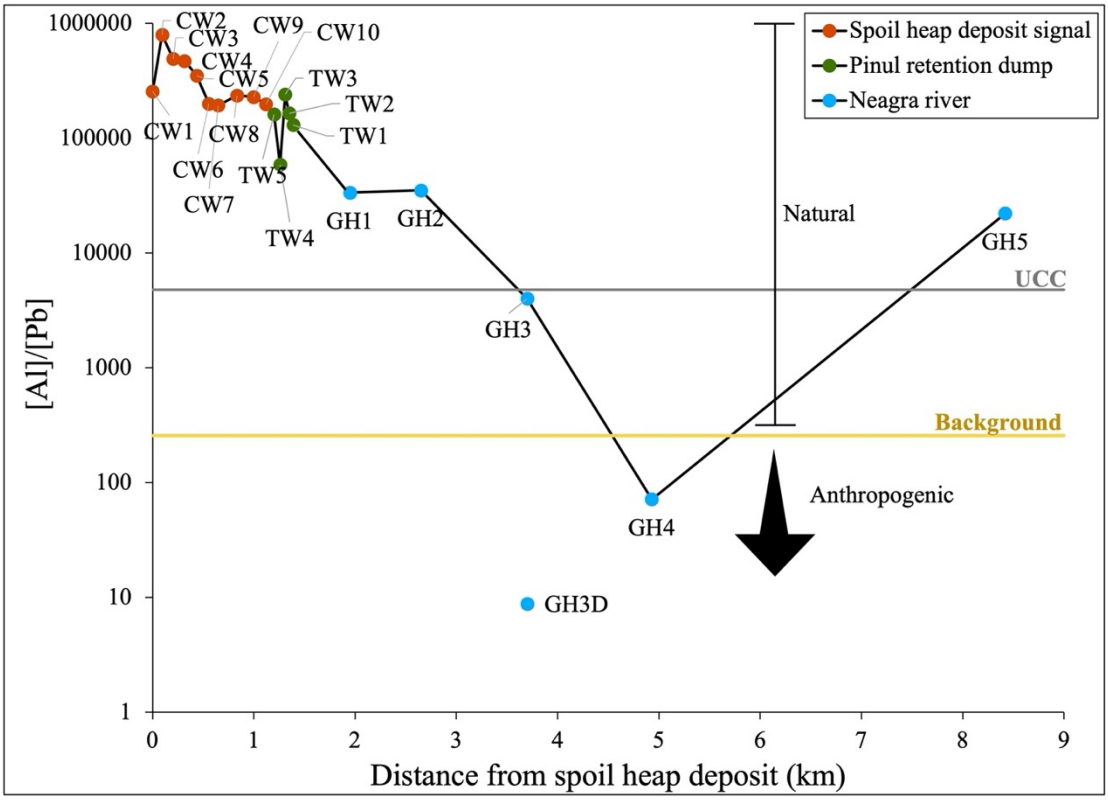

Figure 3.5 Rapports des concentrations [Al]/[Pb] en fonction de la distance du terril minier Pinul dans les échantillons d'eau filtrée. La droite grise représente le rapport dans l'UCC et la jaune, dans le signal naturel. L'axe y est en $\log_{10}$.

La figure 3.5 montre les rapports de concentrations [Al]/[Pb] des échantillons d'eau filtrée par rapport à la distance du terril Pinul. La majorité des échantillons a du plomb d'origine naturelle selon les valeurs du signal naturel et les valeurs de l'UCC. GH3D et GH4 représentent des échantillons dont le plomb est anthropique.

Cette figure montre également qu'en fonction de la distance, les rapports diminuent jusqu'à un minimum à environ 5 km, pour ensuite remonter à 8,5 km. Le point CW2, à environ 0,2 km du terril minier, indique une augmentation marquée du rapport [Al]/[Pb]. L'arrivée d'eau d'une canalisation en béton drainant l'eau du terril minier Pinul pourrait influencer ce point.

Finalement, il est intéressant de constater que les trois phases se comportent différemment. En effet, en certains endroits, les sédiments et les particules en suspension ont des comportements opposés (c.-à-d. TW5, TW3, GH5). La majorité des autres points ont des comportements similaires. Toutefois, aux endroits où les sédiments et les particules en suspension ont des rapports opposés, les sédiments et la phase dissoute de l'eau se comportent de manière similaire. Seul le point CW2, où l'on note une diminution dans les phases solides, augmente plutôt dans la phase liquide. Ainsi, il semblerait que les sédiments ne proviennent pas de la phase particulaire.

3.2 Facteurs d'enrichissement

Les facteurs d'enrichissement (EF) ont été calculés pour les sédiments et les particules en suspension en utilisant l'aluminium comme élément de référence et l'UCC comme environnement naturel de référence. Les échantillons dont EF<2 ne sont pas enrichis. Ceux dont EF>10 sont très enrichis. Entre les deux valeurs, les échantillons sont modérément enrichis. Tous les facteurs d'enrichissement sont présentés à l'annexe G et à l'annexe F.

3.2.1 Sédiments

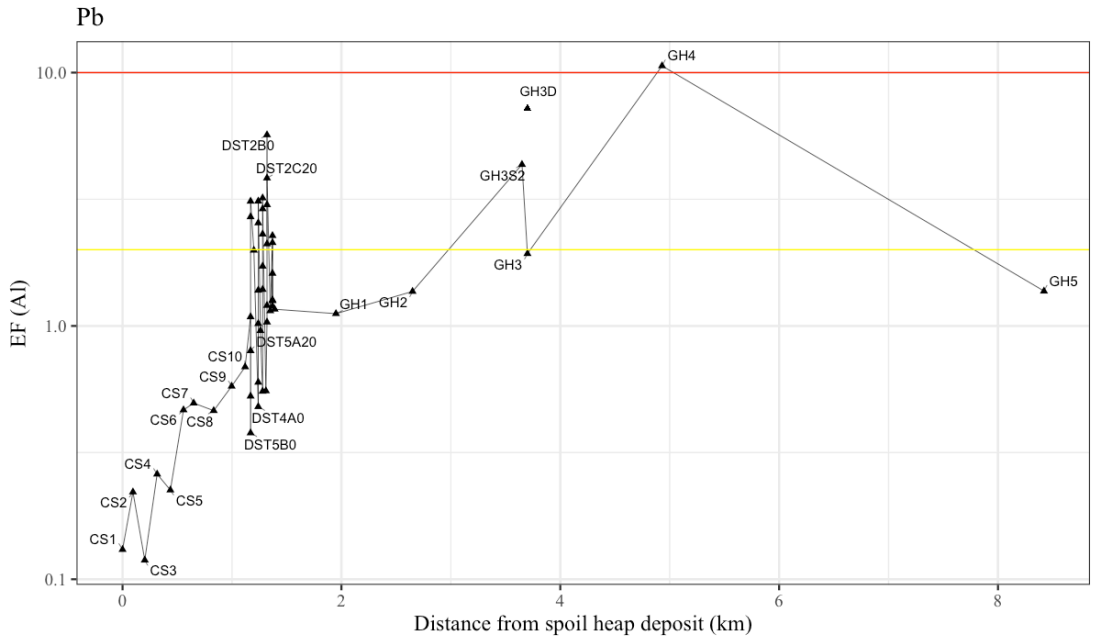

Figure 3.6 Facteurs d'enrichissement (EF) du Pb dans les sédiments en fonction de la distance du terril minier Pinul. L'axe y est en $\log_{10}$. Les droites horizontales en jaune et rouge représentent EF = 2 et EF=10. Si EF > 10 = enrichi, 2< EF <10 = modérément enrichi, EF<2 = non enrichi.

La figure 3.6 illustre les facteurs d'enrichissement du plomb en fonction de la distance pour les échantillons de sédiments. Les facteurs d'enrichissement augmentent avec la distance, pour atteindre une valeur maximale considérée très enrichie au point GH4 (10,6). Quelques points dans le bassin de rétention et GH3S2 sont considérés comme modérément enrichis. En général, la majorité des échantillons de sédiments n'ont pas d'enrichissement en Pb par rapport à l'UCC.

Quelques autres métaux d'intérêt ont des facteurs d'enrichissement problématiques comme le cuivre, le fer et le cadmium (annexe F). Tous les points d'échantillonnage, sauf deux dans le bassin de rétention Pinul, ont des enrichissements très forts (voire extrêmes) en soufre. Il y a très peu de fortes corrélations entre les métaux (annexe E).

Un échantillonnage en quadrillage a été réalisé dans le bassin de rétention Pinul, ce qui représente les échantillons entre les km 1 et 1,3. L'eau s'écoule du sud au nord, sur la partie est du bassin de rétention. Plusieurs chenaux d'écoulement des eaux étaient également répartis à divers endroits dans le bassin de rétention. La dynamique fluviale du bassin de rétention n'est pas connue, mais la partie est semblait soumise à de plus grandes quantités d'eau que la partie ouest. D'ailleurs, la partie ouest commençait à être colonisée par la végétation, une indication d'une stabilité des sédiments plus importante que la partie est, où les végétaux étaient absents.

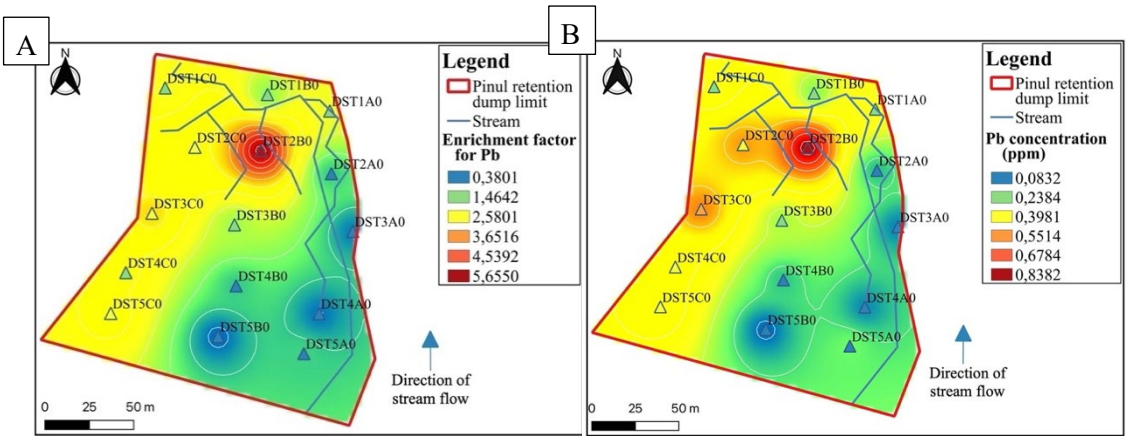

Figure 3.7 Carte d'interpolation des facteurs d'enrichissement du Pb des sédiments de surface (A) et des concentrations en Pb (B) dans le bassin de rétention Pinul. Les lignes de contour sont à des intervalles de EF = 0,5 et [Pb] = 0,1 ppm.

Ces échantillons ont été pris dans le bassin de rétention et non dans des ruisseaux actifs du bassin : l'eau n'est pas toujours en contact avec les sédiments. Il est possible de distinguer trois zones sur Figure 3.7A:

- Une zone où il n'y a pas d'enrichissement en Pb (EF sous 2), suivant le chenal du ruisseau principal (à l'est et plus au nord ; zones de couleur verte et bleue) ;
- Une zone où les sédiments sont modérément enrichis en Pb (EF entre 2 et 10) se trouvant sur la partie moins active d'un point de vue hydrologique du bassin de rétention (à l'ouest ; zone de couleur jaune).
- Un point chaud à DST2B0 où les sédiments sont modérément enrichis en Pb mais de manière plus grande que les autres endroits. L'explication pour une telle augmentation du facteur d'enrichissement sur cette dernière zone est inconnue.

Ces trois zones sont aussi visibles sur la carte d'interpolation des concentrations en Pb à la figure 3.7B.

3.2.2 Particules en suspension de l'eau

Les particules en suspension ont un comportement complètement différent des sédiments.

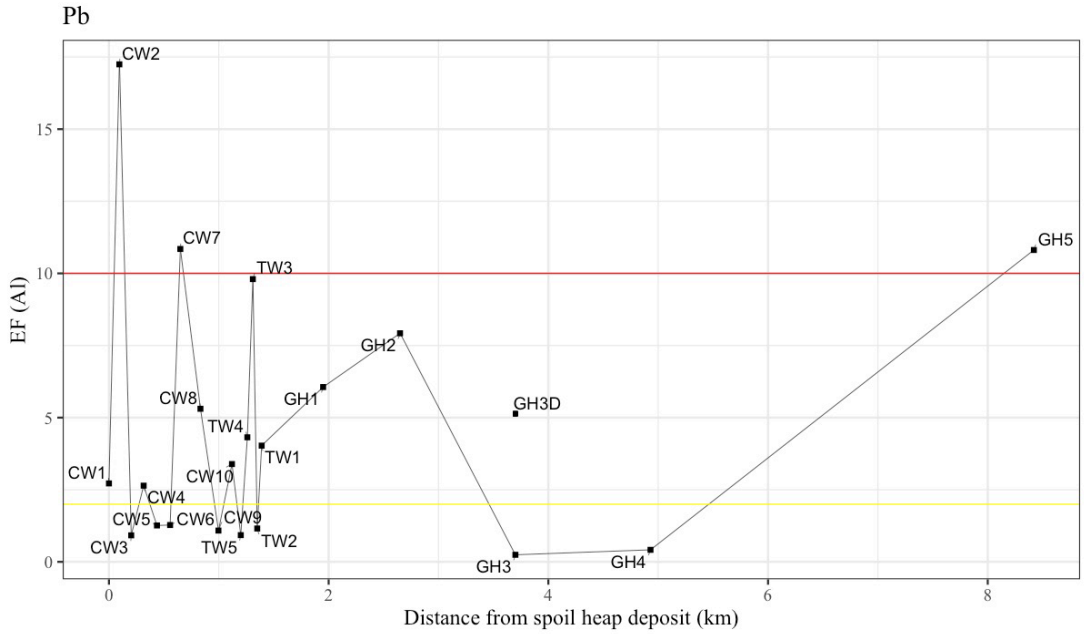

Figure 3.8 Facteurs d'enrichissement (EF) du Pb dans les particules en suspension en fonction de la distance du terril minier Pinul. L'axe y est en $\log_{10}$. Les droites horizontales en jaune et rouge représentent EF = 2 et EF=10. Si EF > 10 = enrichi, 2< EF <10 = modérément enrichi, EF<2 = non enrichi.

La figure 3.8 montre les facteurs d'enrichissement du Pb dans les particules en suspension en fonction de la distance du terril minier Pinul. Les points de la coulée de débris et du bassin de rétention sont stables, avec des pics fortement enrichis en Pb à CW2, CW7 et TW3. En plus, les points GH3, GH4 et GH5 ont une tendance inverse dans les particules en suspension par rapport aux sédiments. Le point GH4 qui, dans les sédiments, est fortement enrichi en Pb ne l'est pas du tout ici. En plus, les facteurs d'enrichissement fluctuent énormément d'un point à l'autre. Au pied du terril minier, le facteur d'enrichissement en plomb est modéré à environ 2,5.

L'eau provenant de la canalisation en béton (CW2) est fortement enrichie en Pb dans la phase particulaire. Elle subissait une diminution en concentration en Pb dans la phase dissoute et une augmentation de l'enrichissement dans les sédiments. Ainsi, l'eau du ruisseau provenant de la canalisation en béton contient donc du Pb majoritairement dans la phase particulaire.

Quelques autres métaux d'intérêt sont très enrichis pour la majorité des échantillons. C'est le cas pour le cadmium, le manganèse et le soufre. Le soufre est d'ailleurs l'élément le plus problématique avec des facteurs d'enrichissement allant jusqu'à 1000. Pour ces métaux, aucune forte corrélation entre les facteurs d'enrichissement n'existe (annexe E).

Ainsi, en général, autant pour les échantillons de sédiments que pour les particules en suspension, les facteurs d'enrichissement sont sous le seuil de 2, ce qui signifie qu'ils ne sont pas enrichis. Toutefois, pour certains échantillons, l'enrichissement est modéré (27% des échantillons de sédiments et 48% des échantillons de particules en suspension). 8% des échantillons de sédiments sont très enrichis alors que ce pourcentage est de 14% pour les particules en suspension. L'enrichissement est donc plus présent dans les particules en suspension.

3.3 Rapports isotopiques du plomb

Les bases de données des rapports isotopiques du Pb se retrouvent à l'annexe H.

3.3.1 Sédiments et terrils miniers

Les rapports isotopiques dans les sédiments varient entre 0,8305 et 0,9008 (± 0,0002) pour $^{207}Pb/^{206}Pb$ puis entre 2,0625 et 2,2858 (± 0,0005) pour $^{208}Pb/^{206}Pb$. Aucun échantillon de l'environnement naturel n'a été récolté pour les sédiments. Ils seront donc comparés aux valeurs isotopiques de l'UCC. Les rapports isotopiques de l'UCC sont de 0,8299 pour $^{207}Pb/^{206}Pb$ et 2,0618 pour $^{208}Pb/^{206}Pb$ (Millot *et al.*, 2004).

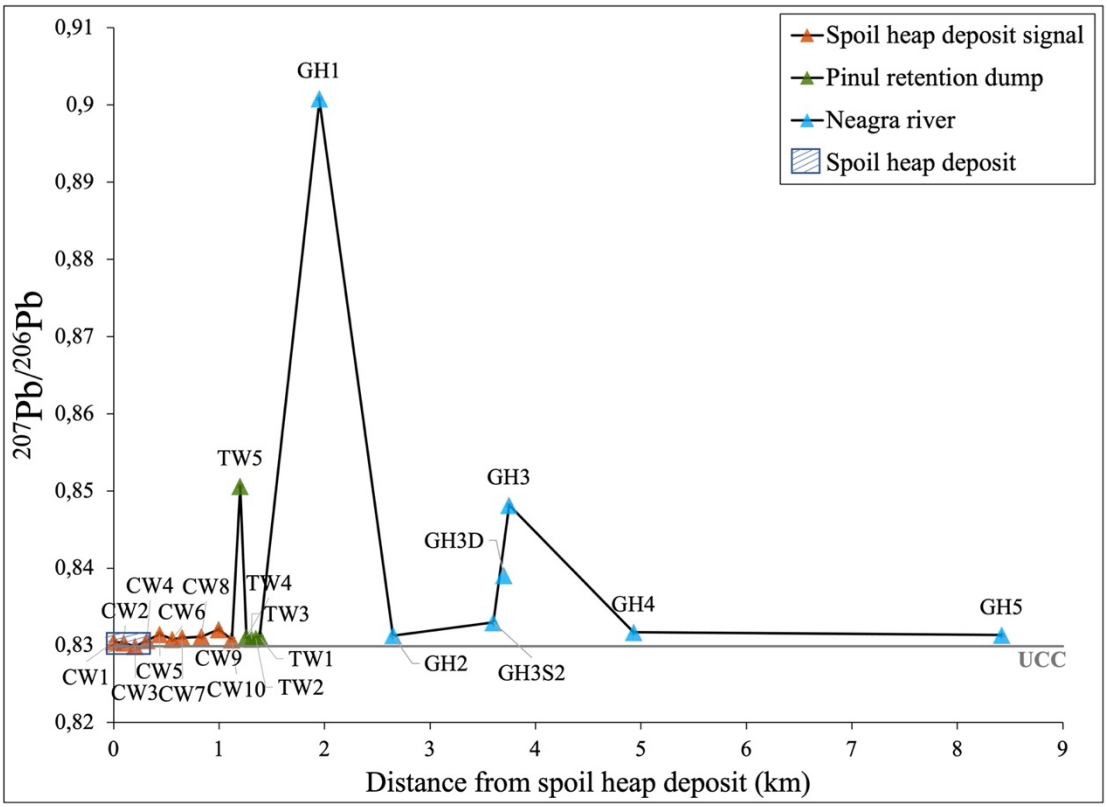

Figure 3.9 Rapports isotopiques $^{207}Pb/^{206}Pb$ des sédiments en fonction de la distance du terril minier Pinul. Les barres d'erreur (±0,0002) sont sous les triangles. La droite horizontale en gris représente le rapport isotopique de l'UCC.

La figure 3.9 montre les rapports isotopiques $^{207}Pb/^{206}Pb$ en fonction de la distance du terril minier Pinul. Les rapports sont très stables, ils ne varient pas beaucoup et se situent en majorité autour de 0,833, donc près de la valeur du signal du terril minier. Ils sont tous au-dessus de la valeur de l'UCC. Seuls trois échantillons ont des rapports plus radiogéniques : TW5 (0,8506), GH1 (0,9008) et GH3 (0,8481).

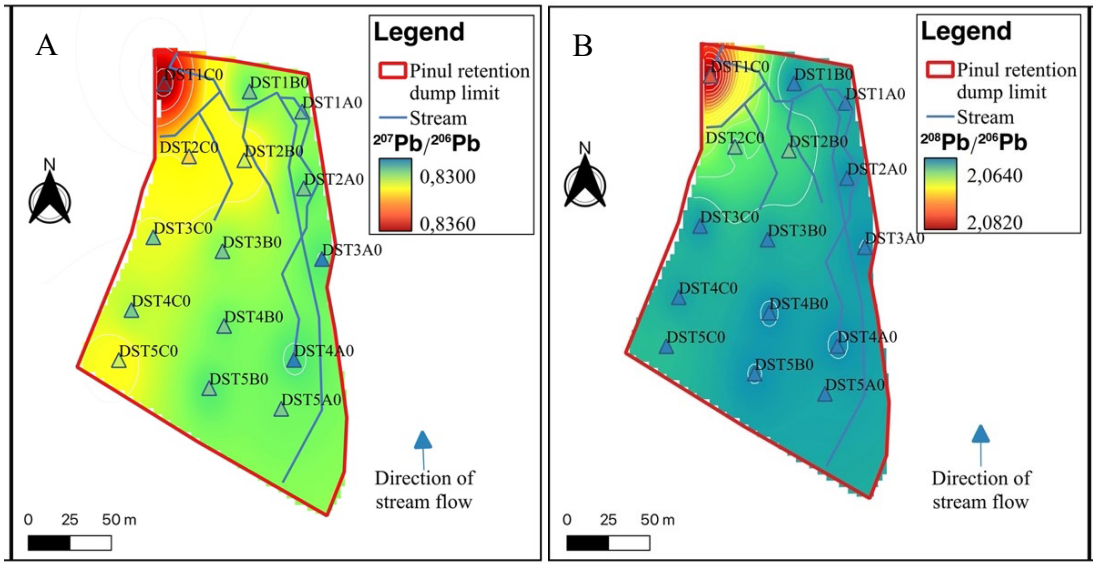

Figure 3.10 Carte d'interpolation des rapports isotopiques $^{207}Pb/^{206}Pb$ (A) et des rapports isotopiques $^{208}Pb/^{206}Pb$ (B) des sédiments de surface dans le bassin de rétention Pinul. ($^{207}Pb/^{206}Pb \pm 0,0002$, $^{208}Pb/^{206}Pb \pm 0,0005$).

La figure 3.10 montre une carte d'interpolation des rapports isotopiques des sédiments de surface dans le bassin de rétention Pinul. Il est possible de distinguer trois zones dans la figure 3.10A:

- À l'est, longeant le cours d'eau, où les rapports se situent entre 0,8309 et 0,8313 ;
- À l'ouest, dans la partie végétalisée, où les rapports se situent entre 0,8316 et 0,8331 ;
- Un point en haut à gauche, DST1C0, où le rapport isotopique est de 0,8364. Cette tendance est aussi visible avec les rapports $^{208}Pb/^{206}Pb$ dans la figure 3.10 B), mais la variation est-ouest est moins prononcée.

Les deux premières zones sont similaires à celles discutées à la figure 3.7. Toutefois, le point chaud n'est pas visible dans les rapports isotopiques, il est même situé à un autre endroit. Cela indique possiblement différentes sources de plomb dans le bassin de rétention.

Les échantillons récoltés sur les terrils miniers ont des rapports isotopiques similaires entre eux (tableau 3.4). Le bassin de rétention Pinul est affecté seulement par le terril minier portant le même nom, ayant subi du remaniement lors des mesures de réhabilitation réalisées entre 2008 et 2013. Les rapports isotopiques peuvent donc ne pas refléter le signal isotopique du terril avant les travaux.

Tableau 3.4 Rapports isotopiques des sédiments des quatre terrils miniers.

Spoil heap deposit (sample name)	**$^{207}Pb/^{206}Pb$** (± 0,0002)	**$^{208}Pb/^{206}Pb$** (± 0,0005)
Pinul (N=5, T1S1 à T1S5)	0,8306	2,0641
Dumitrelul (N=5, T2S1 à T2S5)	0,8313	2,0663
Ilva (T3S1)	0,8312	2,0661
Ilva (T3S2)	0,8315	2,0669
Puturosul (T4S1)	0,8324	2,0671
Puturosul (T4S2)	0,8319	2,0662

Les rapports isotopiques des échantillons de sédiments étudiés ressemblent donc aux valeurs des échantillons pris sur les terrils miniers, particulièrement le terril Pinul. Le terril minier Puturosul est celui avec les rapports isotopiques les plus radiogéniques.

3.3.2 Particules en suspension de l'eau

Les rapports isotopiques des particules en suspension récoltés sur les filtres varient entre 0,8305 et 0,3424 (±0,0002) pour le rapport $^{207}Pb/^{206}Pb$ et de 2,0641 et 2,0785 (±0,0005) pour les rapports $^{208}Pb/^{206}Pb$.

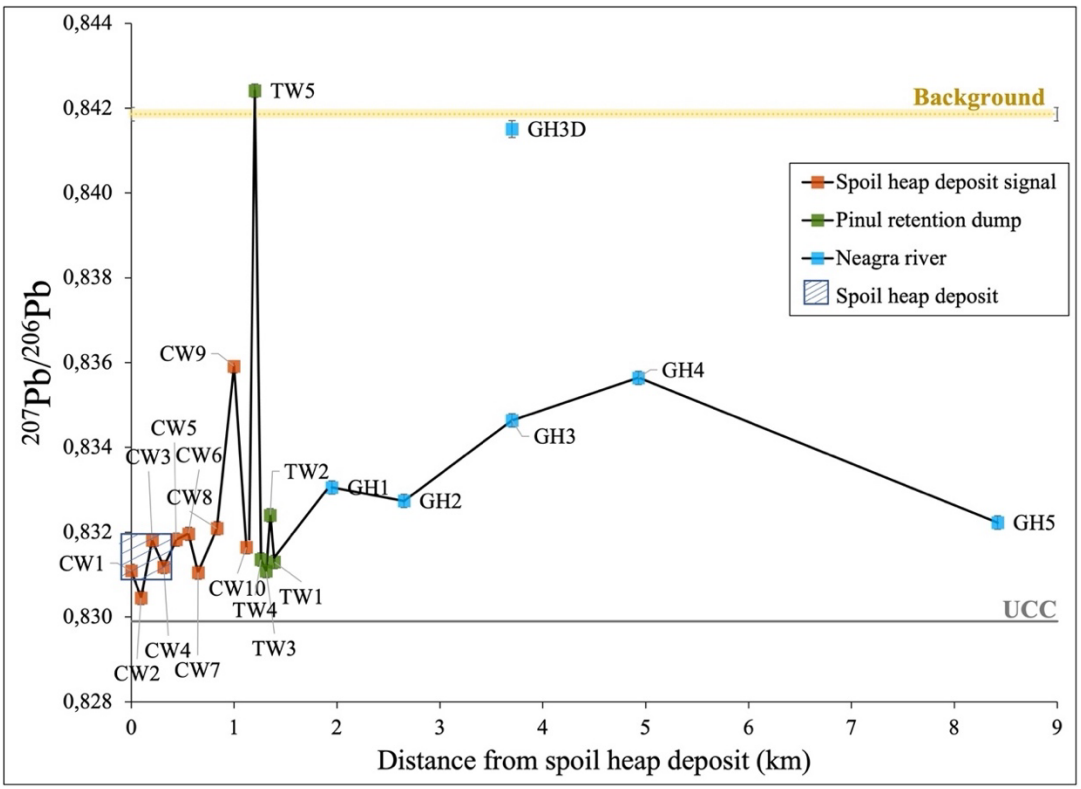

Figure 3.11 Rapports isotopiques $^{207}Pb/^{206}Pb$ en fonction de la distance du terril minier Pinul des particules en suspension de l'eau. La droite en gris représente le rapport isotopique de l'UCC et en jaune, la valeur du signal naturel. Les barres d'erreur sont sous les carrés.

Le graphique 3.11 montre les rapports isotopiques $^{207}Pb/^{206}Pb$ dans les particules en suspension en fonction de la distance du terril minier Pinul. Les rapports se retrouvent généralement entre le signal naturel et l'UCC. En effet, le signal naturel provenant de la source d'eau naturelle échantillonnée sur le terrain a un rapport isotopique d'environ 0,8419 (±0,0002). Les échantillons TW5 et GH3D se rapprochent du signal isotopique naturel.

Dans la coulée de débris, les rapports isotopiques sont en moyenne entre 0,831 et 0,832 avec un minimum à 0,8305 pour CW2 et un maximum à 0,8359 à CW9 (environ 1 km). Dans le bassin de rétention, une augmentation du rapport isotopique jusqu'à 0,8425 est notée à TW5, cette même observation a été faite dans les sédiments. Toutefois, les autres échantillons restent dans la même gamme de rapports que la coulée de débris.

Dans la rivière Neagra, les rapports isotopiques sont stables à GH1 et GH2. Ils augmentent légèrement à GH3 et GH4. Ils reviennent au même niveau que les rapports isotopiques de la coulée de débris à GH5.

3.3.3 Phase dissoute de l'eau

Les échantillons de la phase dissoute de l'eau ont des rapports isotopiques $^{207}Pb/^{206}Pb$ entre 0,831 ± 0,00095 et 0,874 ± 0,00012 et $^{208}Pb/^{206}Pb$ entre 2,060 ± 0,00552 et 2,106 ± 0,00333. L'échantillon de l'eau naturelle a un rapport isotopique $^{207}Pb/^{206}Pb$ de 0,802 ± 0,00575 et un rapport $^{208}Pb/^{206}Pb$ de 1,991 ± 0,02149.

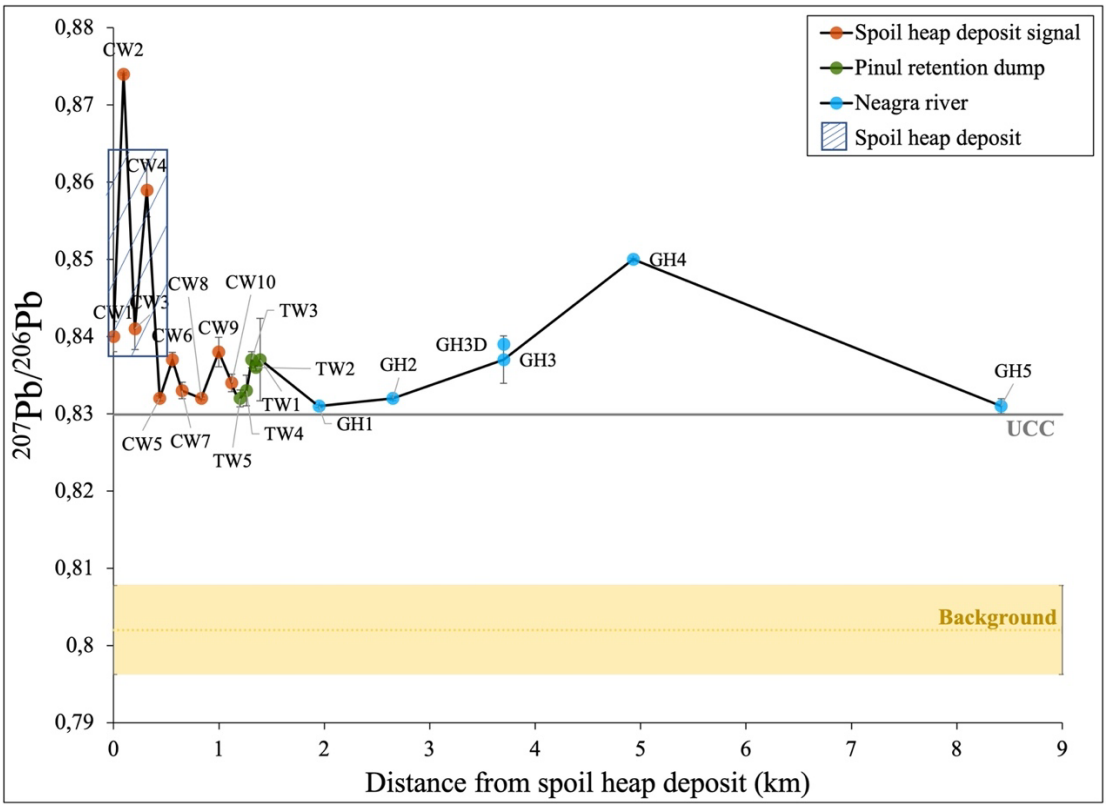

Figure 3.12 Rapports isotopiques $^{207}Pb/^{206}Pb$ en fonction de la distance du terril minier Pinul des échantillons de la phase dissoute de l'eau. La droite en gris représente le rapport isotopique de l'UCC. L'encadré jaune représente les valeurs du signal naturel. Les barres d'erreur sont sous les cercles.

L'évolution spatiale des rapports isotopiques $^{207}Pb/^{206}Pb$ en fonction de la distance du terril minier Pinul est représentée à la figure 3.12. Les valeurs des échantillons sont plus radiogéniques que le signal naturel et l'UCC. Le signal représentant l'eau de drainage du terril minier Pinul est encadré en bleu hachuré et le rapport isotopique $^{207}Pb/^{206}Pb$ se situe entre 0,84 et 0,86. CW2 n'est pas inclus dans ce signal puisqu'il a un rapport isotopique plus radiogénique que les autres. Ensuite, les rapports isotopiques oscillent légèrement, mais restent stables entre 500 m et 1,3 km, soit la fin du bassin de rétention Pinul. Contrairement aux sédiments et à la phase particulaire, le rapport isotopique du point GH1 est similaire aux autres échantillons.

Le long de la rivière Neagra, le rapport isotopique de la phase dissoute de l'eau augmente jusqu'à atteindre un maximum à 0,85 au point GH4. Il redescend dans les mêmes gammes que tous les autres échantillons à GH5.

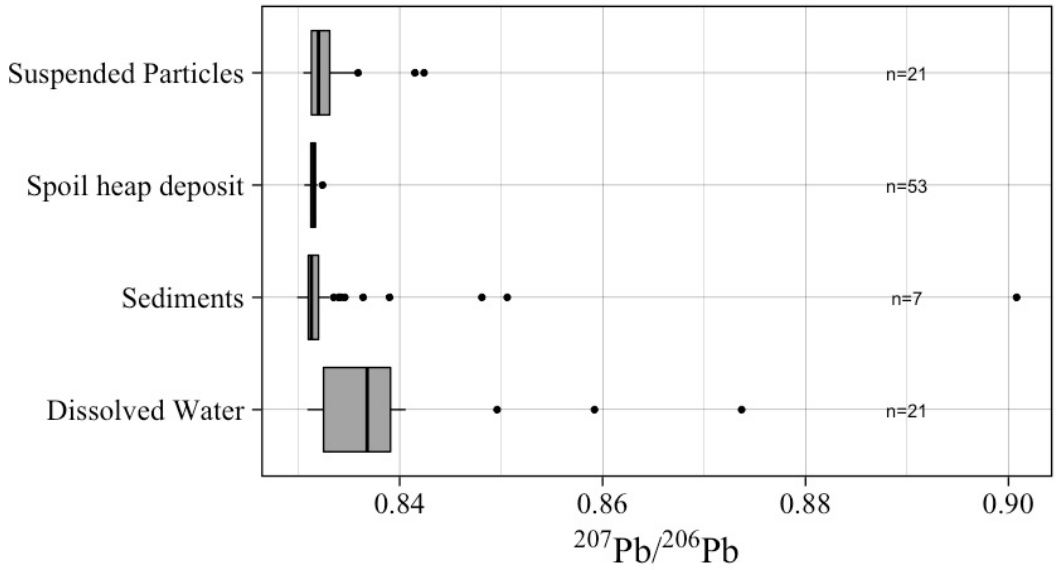

Figure 3.13 Gammes des rapports isotopiques $^{207}Pb/^{206}Pb$ des particules en suspension, des terrils miniers, des sédiments et de la phase dissoute de l'eau.

Finalement, la figure 3.13 synthétise les valeurs des rapports isotopiques mesurées dans les échantillons de particules en suspension, les terrils miniers, les sédiments et la phase dissoute de l'eau. Les rapports isotopiques de cette dernière sont décalés par rapport aux autres matrices étudiées (plus radiogéniques). En effet, les rapports isotopiques des terrils miniers, des sédiments et des particules en suspension sont dans les mêmes valeurs et moins radiogéniques. En plus, les rapports isotopiques des particules en suspension sont entre les sédiments et la phase dissoute de l'eau. Ainsi, il n'y a pas de relation entre les terrils miniers et le Pb présent dans l'eau sous phase dissoute.

Ainsi, les rapports isotopiques dans les sédiments et dans les particules en suspension restent stables sur toute la distance, avec trois pics (TW5, GH1 et GH3 pour les sédiments, CW9, TW5 et GH4 pour les particules en suspension) qui caractérisent trois sources. Dans la phase dissoute de l'eau, les rapports isotopiques semblent décroitrent alors qu'un pic où les rapports isotopiques sont plus élévés est visible à GH4. Il y a donc plusieurs variations de rapports isotopiques caractéristiques de différentes sources d'arrivée en plomb.

CHAPITRE IV

DISCUSSION

Le chapitre suivant vise à discuter des résultats obtenus afin de répondre aux objectifs du mémoire. Il est divisé en quatre sections : la discussion de la composition physico-chimique et des sources dans les sédiments, dans les particules en suspension puis dans la phase dissoute de l'eau. Ensuite, une comparaison entre les matrices analysées sera réalisée.

4.1 Composition physico-chimique et origines des sédiments

La mine de soufre à ciel ouvert et ses terrils miniers instables abandonnés ont engendré la contamination de l'environnement, notamment avec le drainage minier acide qu'elle relargue, mais aussi par les mouvements gravitaires qui ont débuté dans les terrils miniers. À plusieurs emplacements, les sédiments sont enrichis en éléments chimiques, dont certains métaux (Pb, Fe, Cu, Ni, Cd, Zn, Ag et Mn), sans dépasser les normes de qualité de la Roumanie. Le soufre est particulièrement problématique. Alors que certains métaux ont des concentrations relativement stables en s'éloignant du terril minier (p. ex. aluminium), certains augmentent (p. ex. plomb). Ceci peut s'expliquer par différents facteurs, notamment le changement des conditions physico-chimiques, qui n'ont pas été mesurés dans le cadre de cette maîtrise.

Le pH influence l'adsorption des métaux sur les particules qui sédimentent (Serpaud *et al.*, 2005). Dans le cas du Cu, Cd et Zn, plus le pH augmente, plus l'adsorption est présente et la sédimentation aussi. Le pH n'influence pas le taux d'adsorption du Pb. Contrairement à l'hypothèse initiale, les concentrations en Pb augmentent en s'éloignant du terril minier. Soit il a été plus facilement lessivé dans la coulée de débris, l'entrainant plus loin dans les sédiments, soit la quantité de matières organiques augmente dans la rivière Neagra, et permet au Pb de se fixer et sédimenter (Sauvé *et al.*, 1998).

Le passage entre différentes lithologies peut affecter la composition chimique des sédiments, mais aussi des particules en suspension et de la phase dissoute de l'eau (Gaillardet *et al.*, 2014). La rivière Neagra débute en parcourant de l'andésite pour ensuite passer momentanément sur du microgabbro. Au premier point échantillonné, celle-ci traverse de l'andésite et juste après le point GH3, la lithologie est composée de roches volcano-sédimentaires comme du microconglomérat et du grès.

Les différentes coulées de débris ont permis l'étalage des déchets miniers sur de longues distances et influencent encore la composition chimique des sédiments. Les sédiments ne sont donc pas entièrement composés du dépôt de particules en suspension, mais aussi de ces déchets miniers. Cela peut expliquer que l'enrichissement en certains métaux est au même niveau dans la rivière Neagra que dans la coulée de débris, au pied du terril minier Pinul.

Quelques études ont mesuré les métaux sur le site de la mine. Schiopu *et al.* (2015) ont quantifié dans deux échantillons 43,3 ppm de Pb dans la rivière Neagra, 27,5 ppm de Zn, 32,97 ppm de Cu, 130 830 ppm de Fe, 9,8 ppm de Ni et 6,47 ppm de Cr. Toutefois, l'emplacement exact de l'un des échantillons n'est pas mentionné, il est donc difficile de comparer avec l'un des points d'échantillonnage de cette étude.

L'autre est à l'emplacement de l'échantillon GH5 de ce mémoire. Les concentrations en métaux de ces deux échantillons sont supérieures aux concentrations quantifiées ici : valeur maximale en Pb de 5,78 ppm. D'ailleurs, les concentrations présentées dans le cadre de ce mémoire sont cinq à six fois plus basses pour tous les métaux par comparaison à celles indiquées dans l'étude de Shiopu *et al.* (2015).

L'étude de Maftei *et al.* (2014) montre des concentrations en métaux ressemblant à celles de Shiopu *et al.* (2015) : 100 ppm en Pb, 60 ppm en Zn, 50 ppm en Cu, 0,3 ppm en Cd, 17 ppm en Ni, 67 ppm en Cr et 75 ppm en As. Comme l'emplacement exact n'est pas mentionné, il est donc impossible de faire une comparaison avec exactitude.

Finalement, une étude plus récente de Tichavský *et al.* (2021) a quantifié les sédiments dans le bassin de rétention Pinul. Les concentrations des échantillons de ce mémoire sont encore une fois plus petites que celles quantifiées dans l'étude de Tichavsky *et al.* (2021). Ces différences sont beaucoup plus grandes lorsqu'il est question des éléments majeurs, soient Al, Mg, Na, Ca et K, où elles sont près de 1000 fois supérieures. Dans le cas du Pb, une moyenne de 0,3 ppm a été quantifiée ici alors qu'une moyenne de 106 ppm est mentionnée dans leur étude.

Plusieurs éléments peuvent expliquer les différences de concentrations recensées dans la littérature et ce mémoire. Les concentrations métalliques dans les sédiments ont pu diminuer avec le temps : les échantillons de Schiopu *et al.* (2015) datent de mars 2014, ceux de Maftei *et al.* (2014) de juin 2012 et pour Tichavský *et al.* (2021), septembre 2018. Ces diminutions pourraient s'expliquer par le remaniement récent des terrils miniers. En effet, cela a pu remettre en surface des déchets miniers ayant davantage de métaux labiles dans les mois et les années suivants ces remaniements. Avec le temps, les processus physiques et chimiques ont pu lessiver les particules en suspension fortement concentrées en métaux. Les sédiments ainsi formés par ces particules

seraient moins concentrés en métaux (Bird *et al.*, 2008). Cette hypothèse semble peu probable, puisque les sédiments ne sont pas principalement formés par les particules en suspension.

Ensuite, la technique utilisée pour la mise en solution et l'analyse peut engendrer une différence dans les concentrations quantifiées (Kabata-Pendias et Mukherjee, 2007). C'est d'ailleurs la théorie la plus plausible. En effet, Schiopu *et al.* (2015) ont utilisé un spectromètre d'absorption atomique (AAS-ZEEnit 700) mais aucune information n'est disponible pour la mise en solution des sédiments. Maftei *et al.* (2014) ont utilisé un spectromètre EDXRF Epsilon 5 dont l'analyse se fait directement du solide. Finalement, Tichavský *et al.* (2021) ont utilisé des acides forts (HF et $HClO_4$) pour mettre en solution les solides. Toutes ces techniques permettent de quantifier l'entièreté ou une grande majorité des éléments chimiques présents dans les sédiments, et non seulement la phase labile, comme c'est le cas ici (Sahuquillo, 2003). En effet, la mise en solution par de l'HBr et par de l'eau Milli-Q attaquent moins le solide. Ensuite, l'analyse au ICP-MS peut engendrer une différence de concentrations et d'exactitude, mais cela reste minime.

Les concentrations en métaux sont des outils pertinents afin de déterminer le degré de pollution de l'environnement. Lorsqu'elles sont couplées aux rapports isotopiques du Pb, elles peuvent permettre de déterminer les sources de pollution. La figure 4.1 montre les rapports $^{207}Pb/^{206}Pb$ en fonction des rapports $^{208}Pb/^{206}Pb$ des échantillons de sédiments.

Presque tous les rapports isotopiques des sédiments se situent dans les mêmes gammes répertoriées dans la littérature pour la région des montagnes Călimani ($^{207}Pb/^{206}Pb$: 0,8255- 0,8341, $^{208}Pb/^{206}Pb$: 2,05-2,08 ; Mason *et al.* (1996)). Les points GH1, TW5 et GH3 sont moins radiogéniques et à l'extérieur de cette gamme.

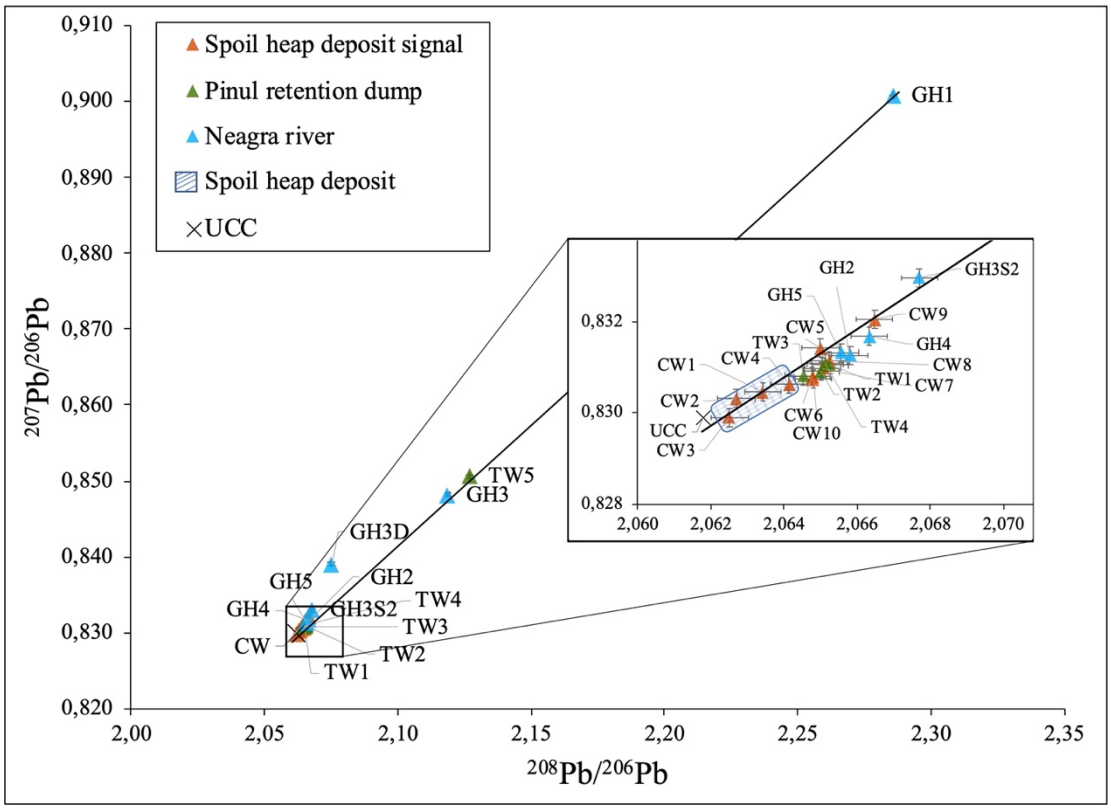

Figure 4.1 Rapports isotopiques $^{207}Pb/^{206}Pb$ en fonction des rapports isotopiques $^{208}Pb/^{206}Pb$ des échantillons de sédiments. Les barres d'erreur sont < aux triangles.

À la figure 4.1, les échantillons de sédiments ont des rapports isotopiques s'alignant entre la valeur de l'UCC et GH1. L'étalement des points peut donc s'expliquer au minimum par ces deux sources de Pb. Il n'est pas exclu que d'autres sources influencent les échantillons.

TW5 et GH3 tendent vers le signal moyen de l'essence européenne ($^{208}Pb/^{206}Pb$: 2,11-2,15 ; $^{207}Pb/^{206}Pb$: 0,855 et 0,89 ; Sipos *et al.*, 2013). L'échantillon GH3 se retrouve à l'intersection de deux routes. Le passage des voitures et de camions peut être fréquent. Aussi, la présence de mousse bleue indique possiblement le dépôt illégal d'une substance inconnue, qui peut modifier les rapports isotopiques en Pb en ce point. L'échantillon TW5 se trouve près d'une route de terre peu utilisée passant sur le barrage du bassin de rétention Pinul. Il semble improbable que l'essence impacte autant ce point. L'hypothèse relative à la canalisation en métal est aussi possible, mais aucune donnée ne peut appuyer ce point. En effet, puisqu'une digue a été érigée sur la rivière Pinul afin de contenir les sédiments dans le bassin de rétention, un tuyau en métal a été inséré dans ce barrage afin de permettre l'écoulement de l'eau vers l'aval.

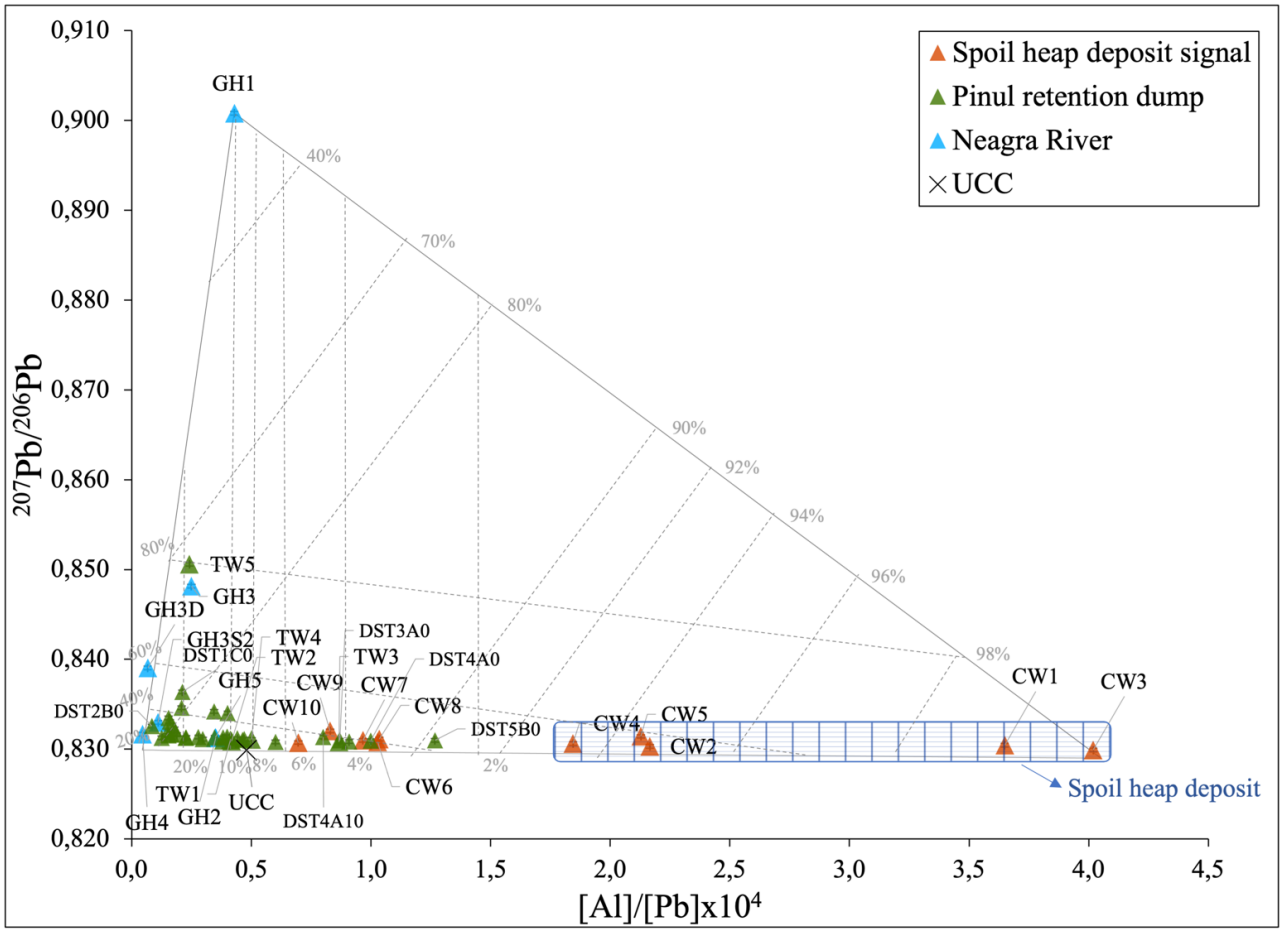

Figure 4.2 Rapports isotopiques $^{207}Pb/^{206}Pb$ en fonction du rapport des concentrations [Al]/[Pb] des échantillons de sédiments. Les barres d'erreur sont < triangles. Les droites pointillées indiquent la contribution des sources.

La figure 4.2 permet la visualisation du mélange ternaire de sources. La contribution des pôles de mélange pour chaque échantillon est estimée en utilisant une équation de balance de masse, comme indiqué dans Widory *et al.* (2018b). Elles sont représentées par les droites pointillées. La figure indique donc trois pôles influençant les échantillons, qui sont différents des pôles discutés à la figure précédente.

Le premier pôle de pollution est le terril minier représenté par les échantillons CW1 à CW5 : [Pb] = 0,0291-0,0655 ppm ([Al]/[Pb] = 18 444-40 190) et $^{207}Pb/^{206}Pb$ = 0,8299-0,8314. Pour la modélisation, le point CW3 a été utilisé, représentant l'échantillon le moins dénaturé et représentatif du terril minier, avec CW1. Le 2^{e} pôle est relié à GH4 avec une valeur de [Pb] = 0,2099 ppm ([Al]/[Pb] = 3 495) et un rapport isotopique $^{207}Pb/^{206}Pb$ = 0,8317. Celui-ci pourrait être relié à un pôle naturel. L'échantillon de sédiments se rapprochant le plus du pôle naturel échantillonné sur le terrain est SG1, qui représente l'horizon C d'une paroi de sol érodée par les mouvements gravitaires (annexes D et H). Cet échantillon a une [Pb] de 0,0478 ppm ([Al]/[Pb] = 562) et un rapport isotopique $^{207}Pb/^{206}Pb$ = 0,8319. Les rapports de concentrations et les rapports isotopiques se ressemblent et pourraient confirmer que GH4 est un pôle naturel.

La majorité des échantillons s'expliquent par ces deux pôles. Le terril minier semble avoir le plus d'impacts, alors que tous les échantillons de la coulée de débris et une majorité des échantillons du bassin de rétention possèdent une contribution supérieure à 90% en provenance du terril minier. La contribution du pôle naturel (GH4) augmente plus les échantillons sont éloignés du terril minier.

Finalement, l'échantillon GH1 représente le dernier pôle de mélange, avec des valeurs de [Pb] = 0,1821 ppm ([Al]/[Pb] = 4287) et un rapport isotopique $^{207}Pb/^{206}Pb$ = 0,9008. Il a un rapport isotopique plus radiogénique que tous les autres échantillons. Bien que la rivière Neagra reçoive les eaux du terril minier Puturosul en aval du point GH1, cela n'explique pas sa valeur extrême. Les rapports isotopiques $^{207}Pb/^{206}Pb$ de ce point se

rapprochent des particules atmosphériques de 1994 à Budapest, Hongrie (Bollhöfer et Rosman, 2001) ou de l'USSR entre 1962 et 1970 (Hopper et Ross, 1991). Les vents dominants d'été et d'hiver du secteur passent par la Slovaquie, le nord de la Hongrie et l'ouest de l'Ukraine (Panait *et al.*, 2019). Ce dernier faisait partie de l'USSR (Marples, 1986). L'influence de ce troisième pôle se voit principalement dans la rivière Neagra, où les stations d'échantillonnage GH3 et GH3D sont influencées entre 60 et 80% par ce pôle. À l'inverse, la majorité des échantillons sont plutôt influencés à moins de 40% par ce pôle.

Le point représentant l'UCC se retrouve sur la ligne qui mélange le terril minier et GH4. L'UCC, qui représente le rapport isotopique de la moyenne mondiale des sédiments pour la croûte continentale supérieure, est dans la même gamme isotopique que les échantillons. Toutefois, il a des rapports de concentrations différents. Maftei *et al.* (2018) avaient mentionné la même observation : il n'y a pas de similarité entre la texture, la chimie et la minéralogie du signal local et la valeur de l'UCC dans les sédiments du bassin versant de la rivière Bistrita, dont la rivière Neagra est l'un des principaux tributaires.

Comme mentionné précédemment, la majorité des échantillons sont influencés par le mélange binaire du pôle naturel GH4 et du terril minier. À cet égard, la figure 4.3 montre le pourcentage de contribution du terril minier à la contamination des échantillons.

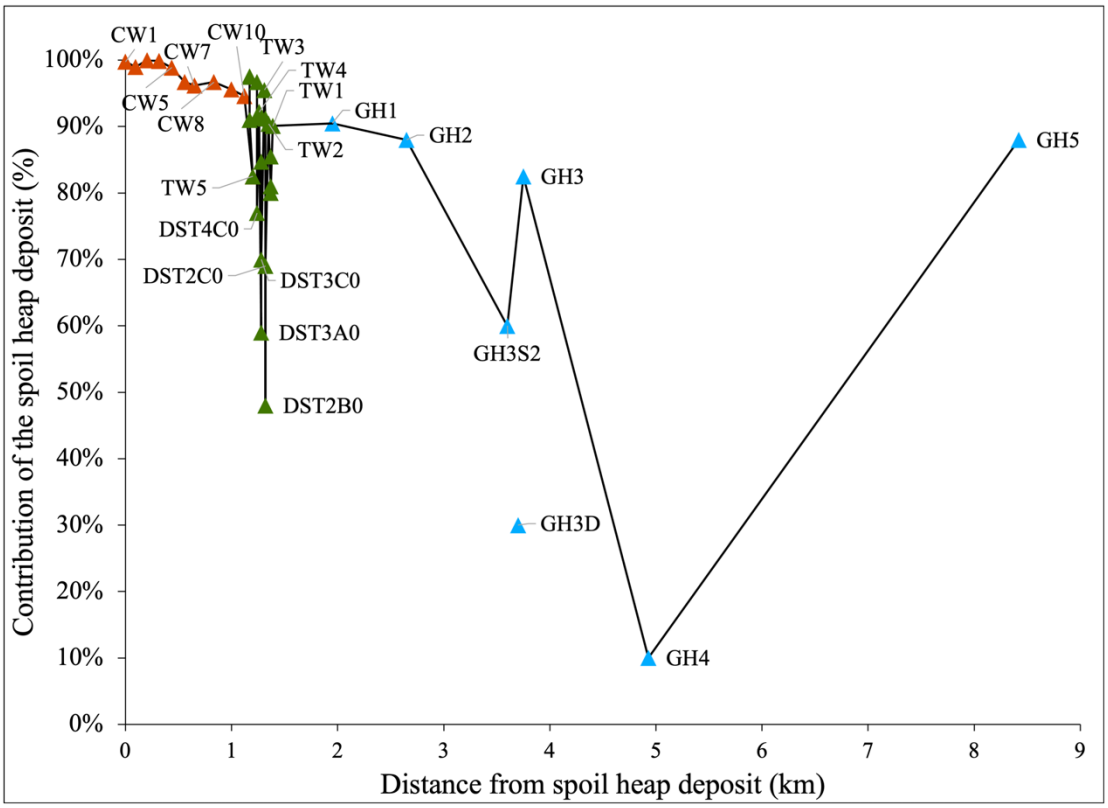

Figure 4.3 Pourcentages (%) de contribution du terril minier Pinul dans les échantillons de sédiments en fonction de la distance du terril minier, en km.

La contribution du terril est très élevée, mais diminue avec la distance jusqu'à atteindre un minimum autour de 10% à GH4. L'apport d'eau d'origine naturelle entre les points GH3 et GH4 pourrait expliquer la diminution du signal. Les sédiments auraient donc dès lors une origine plus naturelle. Ensuite, la présence du bassin de rétention Gura Haitii, à GH5, explique l'augmentation de la contribution du signal du terril minier dans les sédiments. En effet, les sédiments apportés par les coulées de débris et autres mouvements gravitaires en provenance du terril minier ont atteint ce bassin de rétention, composé de sédiments fins pouvant contenir une grande quantité de métaux (Pop et *al.,* 2019).

Bassin de rétention Pinul

Plus localement, dans le bassin de rétention, trois zones sont définies en termes de concentrations, facteurs d'enrichissement et rapports isotopiques du Pb. Le Pb dans les sédiments semble lessivé par les eaux de surface et s'accumuler où elles ne passent pas. Il se peut que les ruisseaux et chenaux dans le bassin de rétention soient plus gros, avec une compétence et une emprise plus grande lors de la fonte des neiges et les fortes pluies au printemps. L'échantillonnage ayant été fait à l'automne, le volume d'eau et le débit devaient être à leur plus bas.

Le point DST1C0 avait un rapport isotopique plus radiogénique que les autres. C'est là qu'il y a la sortie de l'eau du bassin de rétention où la canalisation en métal discutée précédemment se retrouve. Cela peut donc expliquer ce changement de rapport isotopique.

Aussi, les différents mouvements gravitaires depuis le terril minier Pinul ont engendré un panache de déposition de déchets miniers avec l'incision de couloirs sur plusieurs mètres de profondeur. Le plus important chenal a été étudié dans ce mémoire (échantillons CW). Toutefois, plusieurs vestiges de coulées de débris de plus petites tailles sont présents sur le site d'étude. D'ailleurs, depuis le terril minier Pinul, une plus petite coulée se rend jusqu'au bassin de rétention Pinul, mais plus à l'ouest de celle étudiée (figure 1.6). Ces deux coulées sont séparées par une forêt qui n'a pas été détruite par le passage répété de mouvements gravitaires au sein de ces chenaux.

Cela dit, les deux zones visibles dans le bassin de rétention peuvent s'expliquer par le fait que ce sont deux coulées de débris distinctes qui ont amené des déchets miniers. Ceux-ci pourraient avoir des rapports isotopiques différents dus à la géologie extraite qui pouvait différer dans les phases d'exploitation (Teodor, 2012).

Aussi, ces différences peuvent être dues au remaniement du terril lors des mesures de réhabilitation. Autrement, il est possible que le Pb soit transporté dans les particules en suspension par les fortes crues du côté est du bassin de rétention, alors que le Pb s'accumule dans les sédiments du côté ouest, entrainant une distinction dans les rapports isotopiques (Komárek *et al.*, 2008). Toutefois, le régime fluvial du bassin de rétention n'est pas connu et celui-ci peut varier au rythme des saisons et de l'accumulation de sédiments en provenance des coulées de débris récentes (Tichavský *et al.*, 2021).

En effet, l'étude de Tichavský *et al.* (2021) montre des mouvements gravitaires récents dans le bassin de rétention Pinul en 2014, 2016 et 2017, soit après les mesures de réhabilitation du terril minier. Les arbres présents dans le pourtour du bassin de rétention montrent des signes évidents de dégradation et contiennent une quantité de métaux plus élevée que l'environnement naturel, témoignant de la contamination du site. L'étude indique donc une accumulation récente de sédiments dans le bassin de rétention provenant de différentes coulées de débris. Elle ne spécifie toutefois pas de quel chenal exactement celles-ci proviendraient.

4.2 Composition physico-chimique et origines des particules en suspension

Les particules en suspension sont enrichies en différents métaux (S, Mn, Co, Zn, Fe, Se, Ag, Cd et Pb) sur presque l'entièreté de la distance entre le terril minier et l'entrée du village Gura Haitii. Pour tous les métaux, il n'y a pas d'enrichissement aux points GH3 et GH4, montrant un environnement plus naturel. Or, au point GH5, qui représente le 3^{e} bassin de rétention Gura Haitii (Pop *et al.*, 2009), les particules en suspension sont modérément enrichies ou très enrichies en plusieurs métaux, dont le Pb, le S et le Fe. Les sédiments à cet endroit sont très fins et peuvent donc influencer les particules en suspension selon différents phénomènes, soit d'adsorption, de sédimentation, de mise en suspension ou d'absorption (Ackermann, 1980). D'ailleurs, à cet endroit, les sédiments étaient modérément enrichis en Cu, Cd et très enrichis en S et en Fe, illustrant l'impact de la mine de soufre encore à ce point, ou d'une autre source contenant ces éléments.

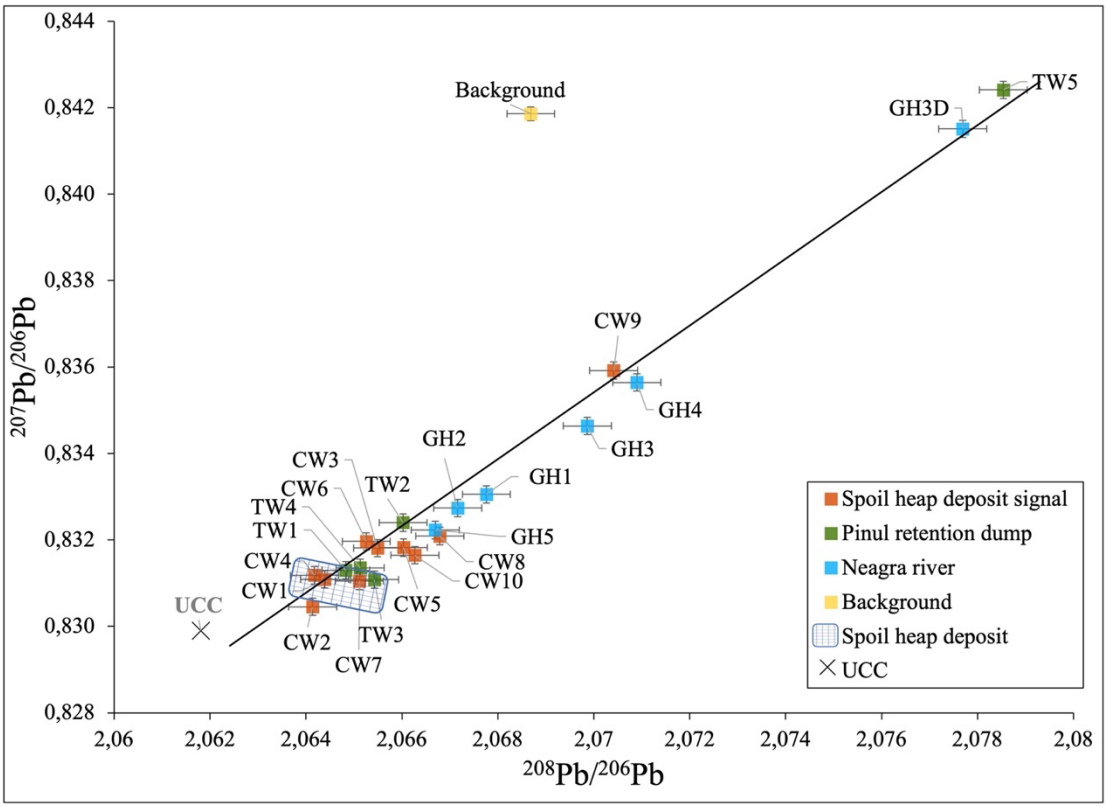

Figure 4.4 Rapports isotopiques $^{207}Pb/^{206}Pb$ en fonction des rapports isotopiques $^{208}Pb/^{206}Pb$ des particules en suspension de l'eau.

À la figure 4.4, les échantillons de particules en suspension ont des rapports isotopiques s'alignant entre la valeur de l'UCC et TW5. L'étalement des points peut s'expliquer au minimum par ces deux sources de Pb. Il n'est pas exclu que d'autres sources influencent les échantillons.

Les points TW5, GH3D et le signal naturel ont des rapports $^{207}Pb/^{206}Pb$ semblables et plus radiogéniques que les autres échantillons. Ils ont des rapports $^{208}Pb/^{206}Pb$ différents ; le signal naturel est moins radiogénique que les deux autres. De plus, les échantillons de la coulée de débris (excepté CW9) et du bassin de rétention (excepté TW5) ont des rapports isotopiques se rapprochant du signal du terril minier.

Ils deviennent de plus en plus radiogéniques en s'y éloignant. D'ailleurs, les particules en suspension échantillonnées dans la coulée de débris se retrouvent dans les mêmes gammes de rapports isotopiques que ces mêmes échantillons dans les sédiments. Cependant, d'autres échantillons ont des rapports isotopiques différents entre ces deux phases étudiées, montrant que ce n'est probablement pas la même source de plomb qui influence tous les échantillons dans les phases.

Aucune étude n'a caractérisé les rapports isotopiques des particules en suspension du secteur. Par conséquent, les concentrations des particules en suspension de ce mémoire demeurent difficilement comparables avec la littérature.

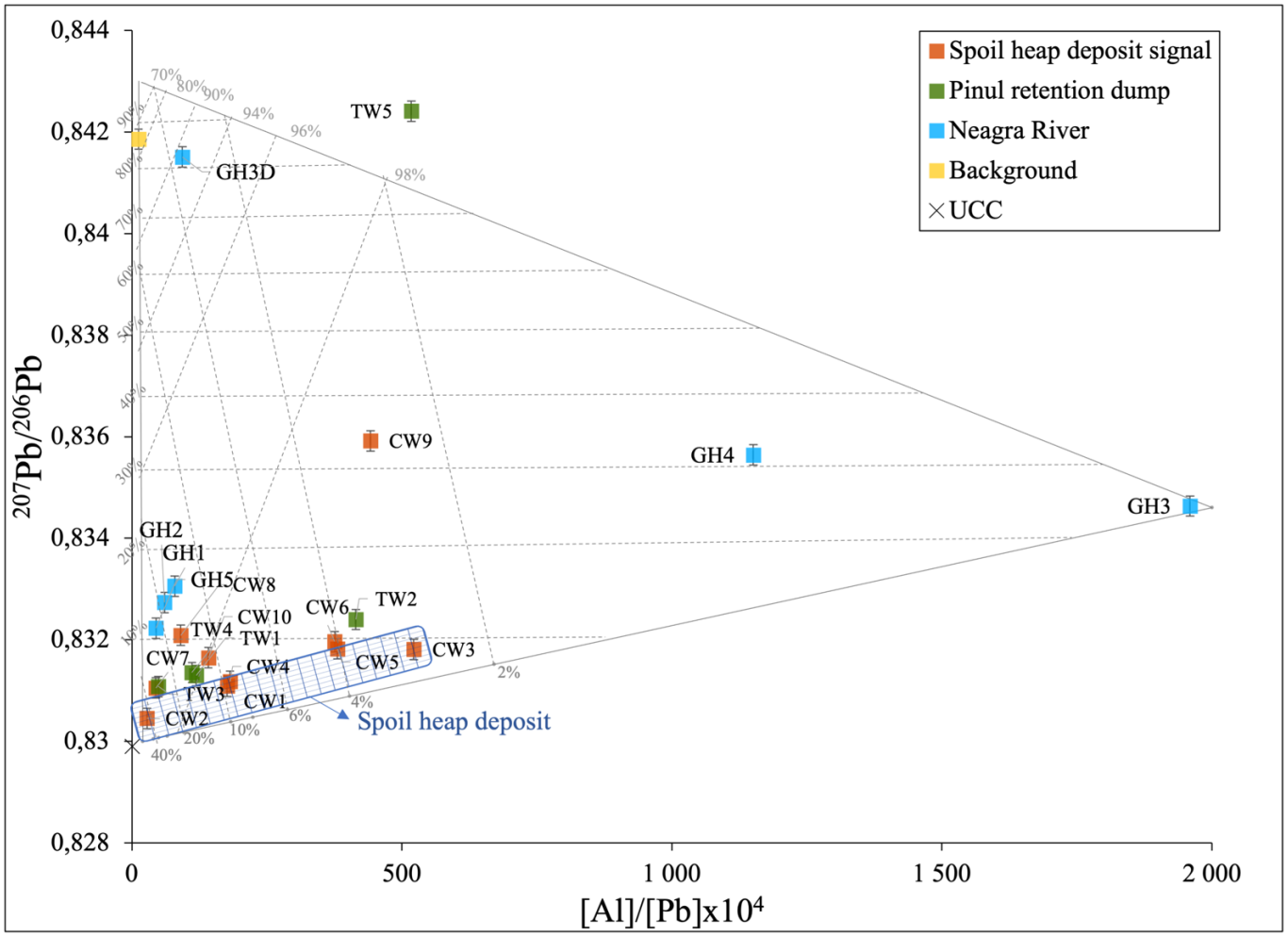

Figure 4.5 Rapports isotopiques $^{207}Pb/^{206}Pb$ en fonction des rapports de concentrations [Al]/[Pb] des particules en suspension de l'eau. Les droites pointillées indiquent la contribution des sources.

La figure 4.5 permet la visualisation du mélange ternaire de sources et leurs contributions. Cette figure indique trois pôles influençant les échantillons, qui ne sont pas les mêmes que dans la figure précédente. Premièrement, il y a un pôle représentant l'influence du terril minier, regroupant les échantillons CW1 à CW5 : [Al]/[Pb] = 278 062-5 219 117 et $^{207}Pb/^{206}Pb$ = 0,8305-0,8318.

Ensuite, le pôle supérieur sur la figure représente le signal local ou naturel du secteur avec : [Al]/[Pb] = 123 094 et $^{207}Pb/^{206}Pb$ = 0,8419. L'échantillon GH3D s'y rapproche et confirme donc que le ruisseau Hagiul n'est pas influencé par la mine de soufre. Il est donc d'origine naturelle.

La majorité des échantillons s'expliquent par le mélange de ces deux sources. En effet, la plupart des échantillons issus de la coulée de débris et du bassin de rétention ont une contribution correspondant à une provenance à plus de 90% du terril minier et donc moins de 10% de source naturelle. Les échantillons de la rivière Neagra ont une plus grande contribution de source naturelle, mais l'impact du terril minier est encore manifeste entre 70 et 90%.

L'échantillon GH3 représente le dernier pôle de mélange : [Al]/[Pb] = 19 593 475 et $^{207}Pb/^{206}Pb$ = 0,8346. Il pourrait indiquer un signal dilué provenant des eaux du ruisseau Hagiul (GH3D) et de la rivière Neagra (GH1-GH2). En effet, l'eau du ruisseau a un rapport plus radiogénique de 0,8415 et se dilue rapidement dans la rivière Neagra, car le débit de celle-ci est plus important. Cela engendre un rapport isotopique moins radiogénique au point GH3. Ce même phénomène peut expliquer l'emplacement du point GH4 dans cette figure, à mi-chemin entre le signal naturel et les échantillons GH1 et GH2.

Le point représentant l'UCC est très différent du signal local, et est situé près du pôle représentant le terril minier. Cela peut s'expliquer par le fait que la valeur isotopique de l'UCC provient de sédiments et correspond à une moyenne mondiale, ce qui n'est peut-être pas représentatif du site d'étude et des particules en suspension.

4.3 Composition physico-chimique et origine de la phase dissoute de l'eau

Les concentrations en certains métaux dans la phase dissoute de l'eau ont des comportements suivant deux classes, comme illustré dans les sections précédentes. Cela peut s'expliquer par leur affinité et par la source d'où proviennent ces métaux. Sachant que les éléments traces métalliques sont solubles, mais tendent à se fixer sur des particules (colloïdes, matière organique et fraction minérale ; Kabata-Pendias et Mukherjee, 2007), une concentration plus élevée dans les particules en suspension aurait pu être visible. Or, le pH faible de l'eau du site d'étude peut entrainer des contaminations en métaux lourds dans la phase dissoute. En effet, un pH de 3-4 dans la coulée de débris (0-2 km), entre 5 et 6 pour la rivière Neagra et près de 7 pour l'échantillon du signal naturel ont été mesurés rapidement à l'aide de papier tournesol sur le terrain. Ceci est en accord avec plusieurs données dans la littérature. Gorea *et al.* (2014) ont mesuré des pH de 2,95 et 3,60 correspondants environ à notre échantillonnage dans le bassin de rétention et l'échantillon GH4. Schiopu *et al.* (2015) ont quant à eux mesuré des pH de 2,82 et 4,12, correspondant à nos échantillons GH1 et GH5. Les terrils miniers ont des pH variant entre 2,5 et 6, entrainant la formation de mares d'eau sur leur sommet avec des pH entre 2,89 et 5,21 (Stumbea, 2010). Pour certains métaux, comme l'Al, les concentrations dans la phase dissoute de l'eau sont très élevées. Cela peut contribuer au DMA. Dans certains cas, cela peut affecter le comportement d'autres métaux, en plus de former des dépôts d'oxyhydroxyde d'aluminium, ayant un impact visuel négatif (Favas *et al.*, 2016).

Selon Stumbea (2010), l'aluminium proviendrait principalement des hématites présentes sur le site, surtout lorsqu'elles sont sous forme de poudre brune-rouge provenant des processus de limonisation. Des concentrations élevées en Al ont aussi été rapportées dans des mines de soufre affectant les rivières Tinto et Odiel en Espagne (Nieto *et al.*, 2007).

Quelques études ont quantifié les métaux dans la phase dissoute de l'eau près de la mine Negoiul Romanesc. Schiopu *et al.* (2015) ont échantillonné la rivière Neagra au pied de la mine. Ils rapportent 0,14 mg/l de Zn et 0,04 mg/l de Ni. À la confluence entre la rivière Neagra et Haita, des concentrations de 0,03 mg/l en Zn, 0,09 mg/l en Fe et 0,03 mg/l en Ni ont été trouvées. Ils ont aussi un signal naturel avec 0,02 mg/l de Zn et de 0,01 mg/l de Fe. Les concentrations calculées dans ce mémoire sont donc supérieures à celles de Schiopu *et al.* (2015) pour les échantillons pollués, mais inférieures pour la source d'eau naturelle. Ceci s'explique probablement par le fait que la rivière naturelle échantillonnée dans le cadre de ce mémoire n'était pas la même. La composition chimique de l'eau peut varier en fonction de plusieurs facteurs, dont la lithologie, le pH, la turbidité et les particules en suspension (Gaillardet *et al.*, 2014). Dans le cas des échantillons pollués, la période d'échantillonnage peut expliquer les différences de concentrations. En effet, Shiopu *et al.* (2015) ont échantillonné en mars, alors que les cours d'eau devaient être à leur débit maximal lié à la fonte de la neige, donc avec des concentrations probablement plus diluées. Les échantillons de cette étude-ci ont été prélevés en octobre, avec un débit minimal.

Les concentrations quantifiées ici ressemblent davantage à celles énumérées par Holban et Diţoiu (2016). En effet, ces auteurs mentionnent des concentrations de 0,01839 mg/l pour le Pb, 0,467 mg/l pour le Zn, 0,238 mg/l pour le Cu, 60,54 mg/l pour le Fe, 18,39 mg/l pour le Mn. L'échantillonnage a été réalisé en juillet, août et septembre 2010 et correspond à l'intervalle entre nos échantillons GH3 et GH4.

Seules les concentrations en Pb calculées dans ce mémoire sont en moyenne dix fois moins importantes que celle de leur étude, ce qui ne peut être expliqué puisque les autres métaux ont des concentrations semblables. La méthode d'extraction peut peut-être y être responsable.

La pollution engendrée par la mine n'est pas confinée dans les ruisseaux et rivières drainant celle-ci. En effet, la pollution peut migrer dans l'écosystème naturel comme dans les eaux souterraines, les eaux de surface puis les sols (Favas *et al.*, 2016). Toutefois, la mobilité des métaux dépend de différents facteurs tels le pH, la composition de l'eau et des roches, le potentiel redox (Eh) et les interactions entre les métaux (spéciation) (Favas *et al.*, 2016). Tous ces facteurs n'ayant pas été étudiés dans le cadre de cette maîtrise, des affirmations plus poussées ne peuvent être avancées. L'étude de l'eau souterraine dans le secteur pourrait être un sujet intéressant afin de vérifier l'intégrité écologique des nappes souterraines, qui sont l'une des sources d'eau les plus utilisées en Roumanie (Romanescu *et al.*, 2015).

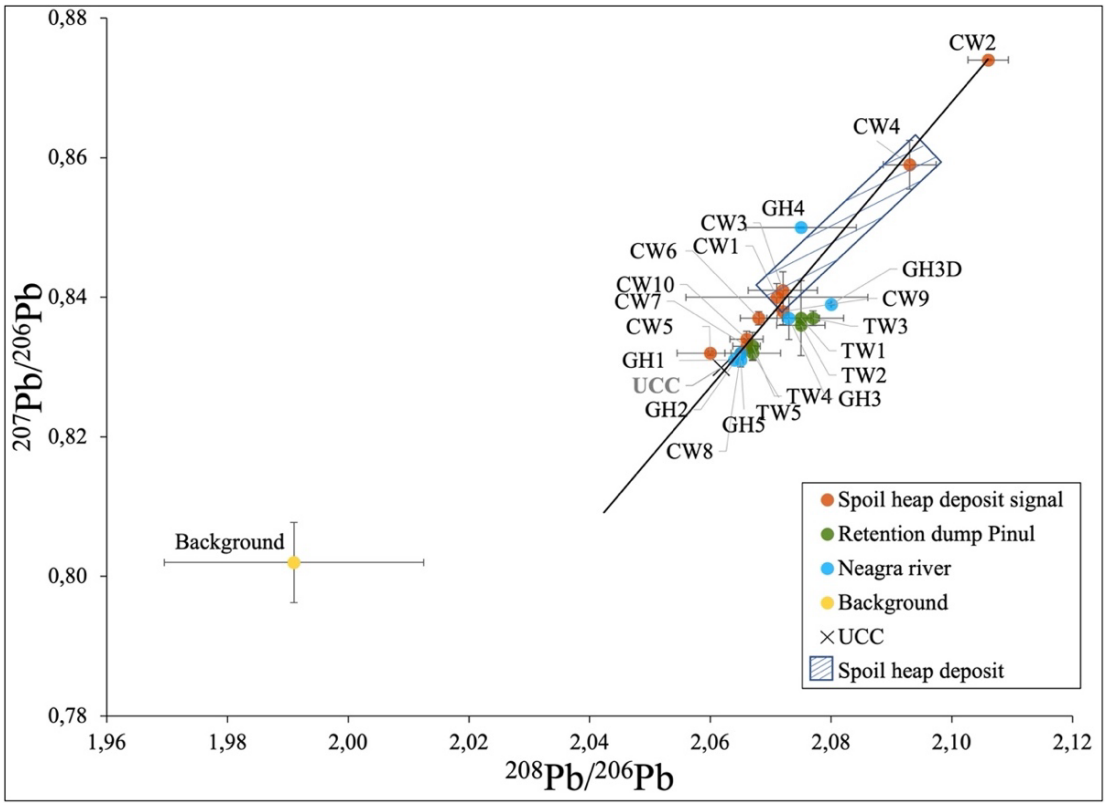

Figure 4.6 Rapports isotopiques $^{207}Pb/^{206}Pb$ en fonction des rapports isotopiques $^{208}Pb/^{206}Pb$ des eaux filtrées.

À la figure 4.6, les échantillons de la phase dissoute de l'eau ont des rapports isotopiques s'alignant entre la valeur de l'UCC et le signal du terril minier. L'étalement des points peut donc s'expliquer au minimum par ces deux sources de plomb. Le signal naturel (background) n'est pas sur la droite de mélange. Puis l'échantillon CW2 est plus radiogénique, éloigné du signal du terril minier représenté par les échantillons CW1, CW3 et CW4.

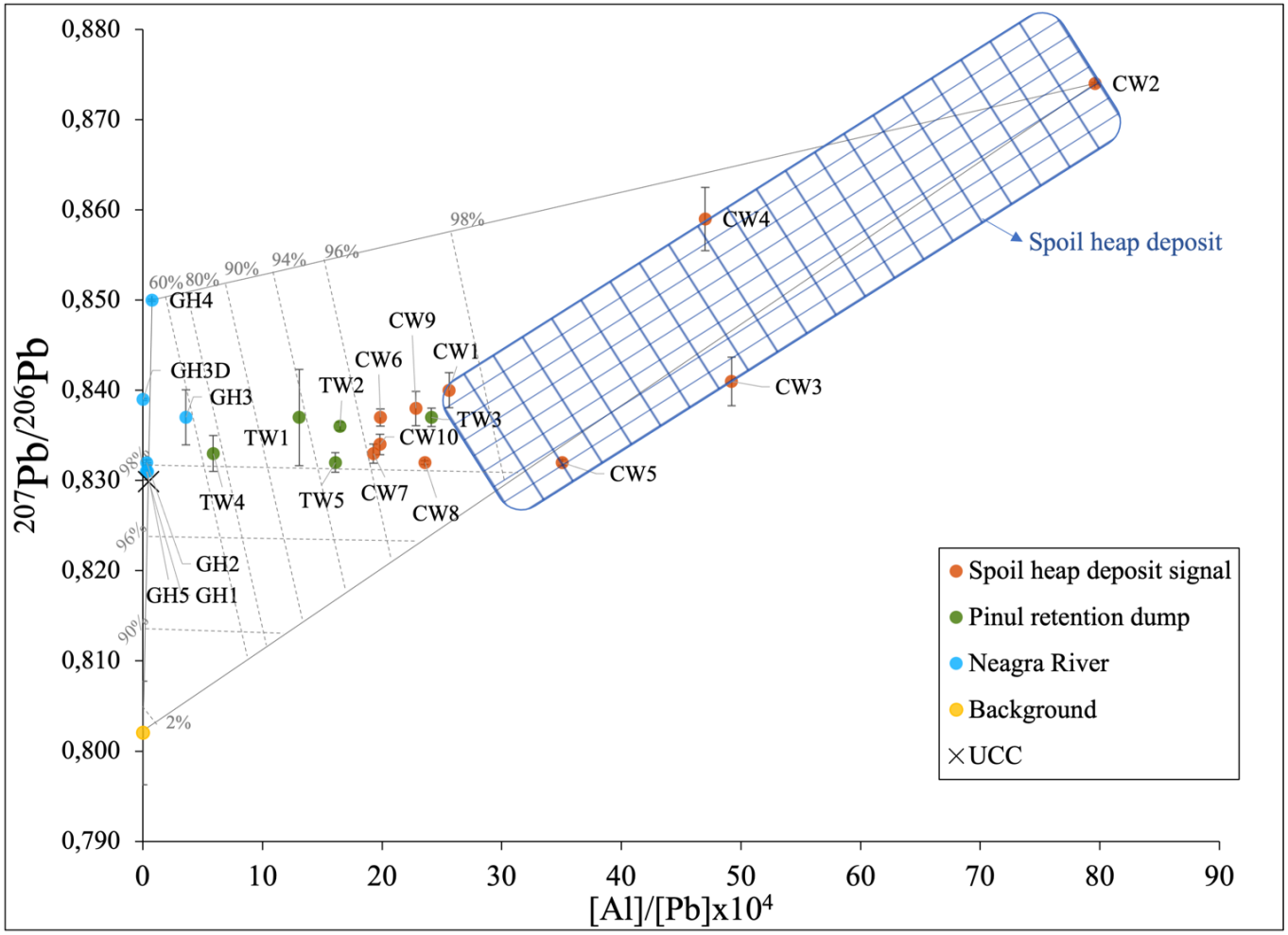

Figure 4.7 Rapports isotopiques $^{207}Pb/^{206}Pb$ en fonction des rapports de concentration [Al]/[Pb] de la phase dissoute de l'eau. Les droites pointillées indiquent la contribution des sources.

La figure 4.7 permet la visualisation du mélange ternaire de sources et leurs contributions respectives. Elle indique trois pôles influençant les échantillons de la phase dissoute de l'eau. Premièrement, il y a un pôle représentant l'influence du terril minier, regroupant les échantillons CW1 à CW5 : [Al]/[Pb] = 256 025-795 932 et $^{207}Pb/^{206}Pb$ = 0,832-0,837. L'échantillon CW2 a été utilisé comme point pour la modélisation, mais celui-ci est possiblement influencé par la canalisation en béton pour le drainage de l'eau dans les terrils miniers. L'échantillon GH4 représente un deuxième pôle de mélange : [Al]/[Pb] = 7 487 et $^{207}Pb/^{206}Pb$ = 0,850. Ce pôle de mélange peut être d'origine naturelle. C'est le cas pour les sédiments et les particules en suspension. Enfin, le pôle inférieur sur la figure représente le signal local du secteur avec : [Al]/[Pb] = 256 et $^{207}Pb/^{206}Pb$ = 0,802.

Il est clair que le terril minier est la source principale d'influence pour les échantillons de la phase dissoute de l'eau. Celui-ci contribue à 98% du signal en Pb de tous les échantillons se situant entre la source naturelle et le terril. Il contribue aussi à plus de 94% pour les échantillons du bassin de rétention et de la coulée de débris par rapport à l'échantillon GH4, aussi d'origine naturelle. Enfin, il est à noter que la contribution du terril diminue plus les échantillons analysés sont éloignés du terril minier.

Les échantillons de la phase dissoute de l'eau ont des valeurs isotopiques plus petites que les échantillons de sédiments et de particules en suspension. Il n'est toutefois pas possible, ou judicieux, de comparer ces valeurs avec celles de l'UCC puisque ces dernières proviennent aussi de sédiments.

4.4 Comparaison entre les phases étudiées

Les graphiques suivants montrent les rapports isotopiques $^{207}Pb/^{206}Pb$ d'une phase étudiée par rapport à l'autre.

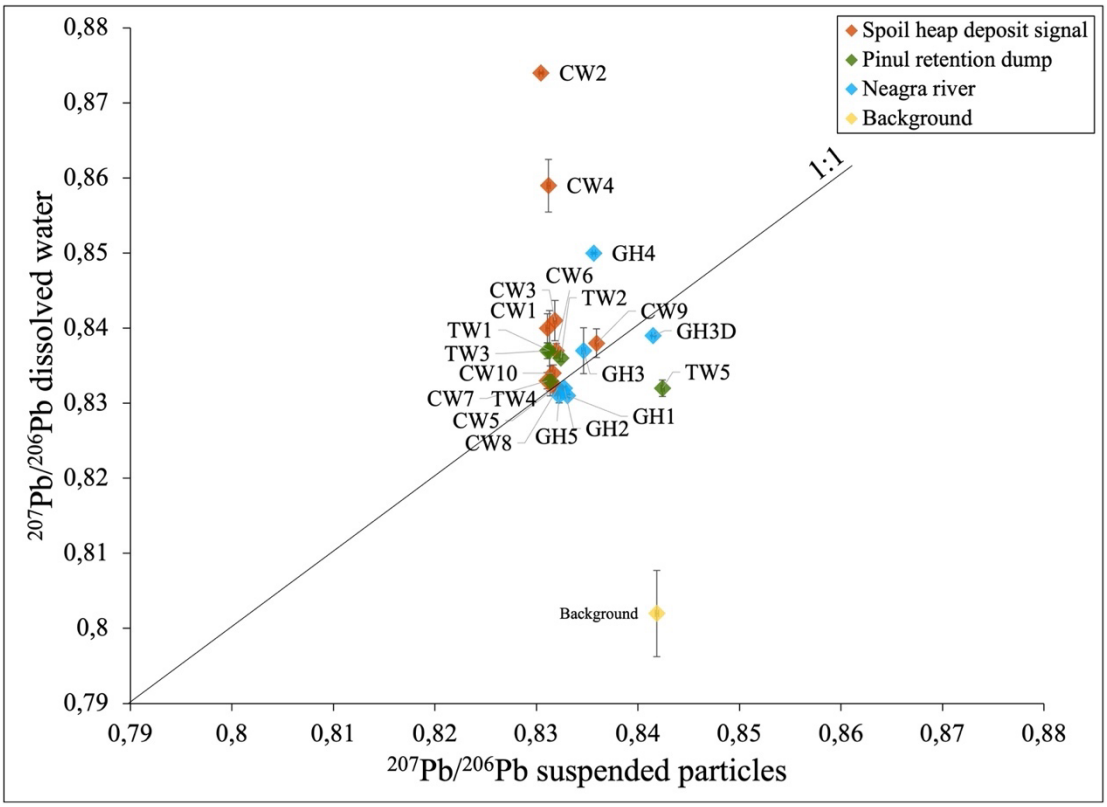

Figure 4.8 Rapports isotopiques $^{207}Pb/^{206}Pb$ de la phase dissoute de l'eau en fonction des rapports isotopiques $^{207}Pb/^{206}Pb$ des particules en suspension. La droite noire représente le rapport 1 :1.

La figure 4.8 montre trois tendances entre les particules en suspension et la phase dissoute de l'eau :

- Les points sur la droite ou très près de celle-ci (GH2, GH3, GH5, CW5, CW7, CW8, CW9, CW10 et TW4) ont la même source de plomb pour les deux matrices.
- Les points sous la droite (TW5, Background, GH1, GH3D, GH5) montrent qu'on est en présence de deux sources et que la source qui influence la phase particulaire de l'eau est plus radiogénique.

- Les points au-dessus de la droite (TW1, TW2, TW3, CW1, CW2, CW3, CW4, CW6, GH4) montrent qu'il y a deux sources différentes et que celle influençant la phase dissoute contient du plomb plus radiogénique.

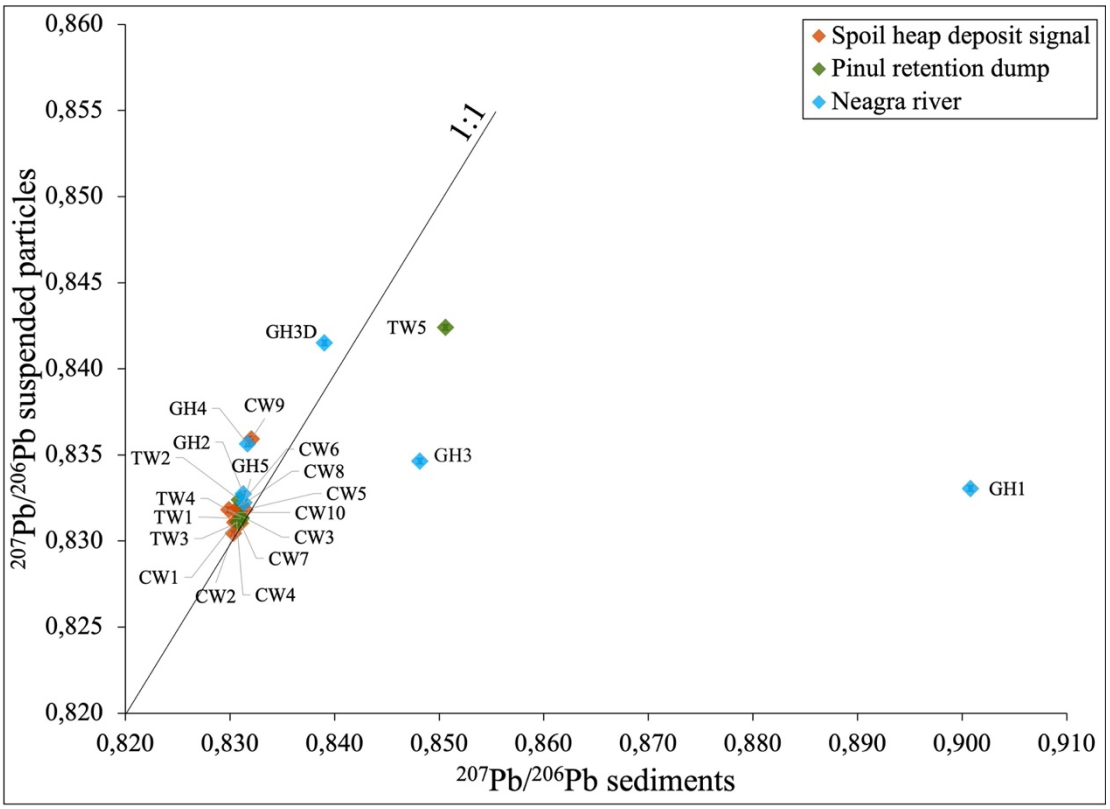

Figure 4.9 Rapports isotopiques $^{207}Pb/^{206}Pb$ des particules en suspension de l'eau en fonction des rapports isotopiques $^{207}Pb/^{206}Pb$ des sédiments. La droite noire représente le rapport 1 :1.

La figure 4.9 montre aussi trois tendances entre les particules en suspension et les sédiments :

- Pour une partie des échantillons, la composition en Pb des sédiments provient de la phase particulaire. En effet, les points CW1, CW2, CW4, CW5, CW7, CW10, TW4, TW3, TW1, GH5 se retrouvent sur la droite 1 :1.

- Les points sous la droite (TW5, GH1 et GH3) montrent qu'on est en présence de deux sources et que celle qui influence les sédiments est plus radiogénique.
- Les points au-dessus de la droite (CW3, CW6, CW8, CW9, TW2, GH2, GH3D et GH4) montrent qu'il y a deux sources différentes et que celle influençant la phase particulaire contient du plomb plus radiogénique.

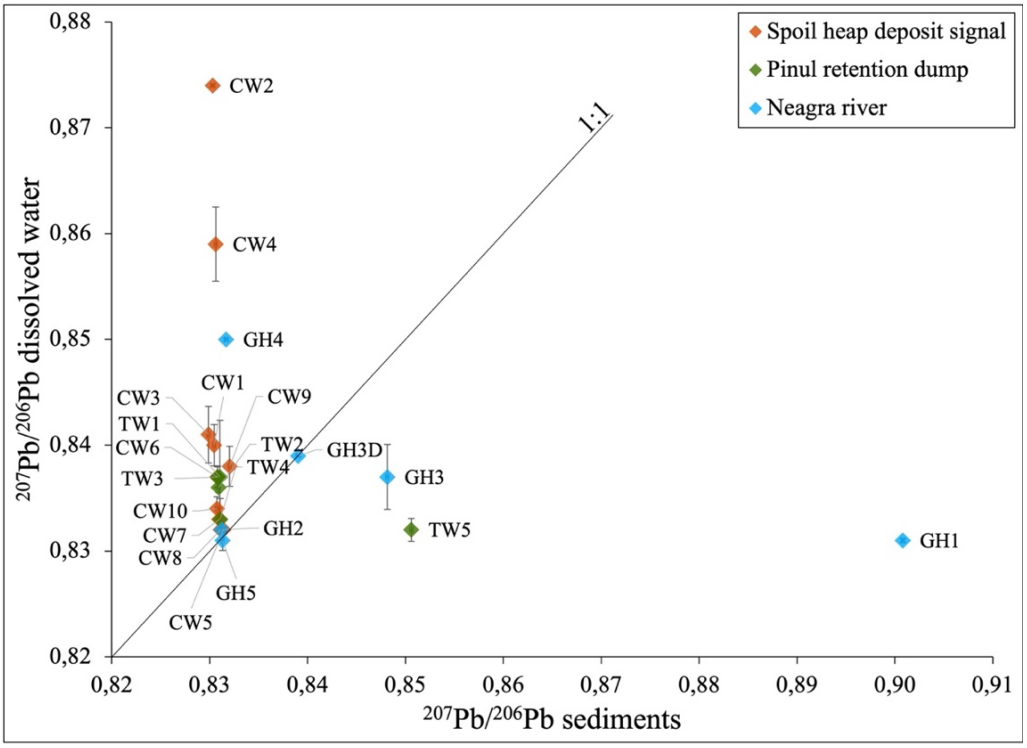

Figure 4.10 Rapports isotopiques $^{207}Pb/^{206}Pb$ de la phase dissoute de l'eau en fonction des rapports isotopiques $^{207}Pb/^{206}Pb$ des sédiments. La droite noire représente le rapport 1 :1.

Pour la phase dissoute et les sédiments, il y a très peu d'échantillons sur la droite de la figure 4.10. Seuls GH5, GH3D, GH2 CW8 et CW5 ont la même source de plomb pour la phase dissoute et les sédiments. La grande majorité des échantillons ont une source d'eau plus radiogénique. À l'inverse, pour GH3, TW5 et GH1, la source de plomb dans les sédiments est plus radiogénique.

Des sources de Pb reviennent donc dans tous les échantillons analysés, mais avec des contributions variables selon les matrices. Le terril minier est la principale source influençant les trois matrices, corroborant ainsi notre hypothèse initiale. Deux sources différentes peuvent être reliées à l'environnement naturel, soit le signal du ruisseau échantillonné comme source naturelle (*background*) puis GH4. Ce dernier pôle est visible dans les sédiments et la phase dissoute de l'eau. GH4 est d'ailleurs relativement près du pôle GH3 en ce qui concerne les particules en suspension (voir la figure 4.5). Il peut effectivement y avoir deux signals naturels différents puisque l'échelle est très locale et si les échantillons traversent des environnements différents, cela peut influencer les rapports isotopiques.

La chimie du Pb est très complexe en raison des différentes formes que celui-ci peut prendre (Kabata-Pendias et Mukherjee, 2007). Il est habituellement moins mobile que d'autres éléments et a tendance à sédimenter rapidement. Toutefois, le pH, les sels dissous, la source de pollution, la nature des sédiments, la température de l'eau et les types de composés organiques peuvent influencer la concentration en Pb dans l'eau (Kabata-Pendias et Mukherjee, 2007). Comme mentionné précédemment, on note un changement de lithologie au long de la rivière Neagra, ce qui peut expliquer la différence de mobilisation du Pb dans la phase particulaire et la phase dissoute, et la déposition de celui-ci dans les sédiments. L'enrichissement en Pb dans les sédiments augmente avec la distance depuis le terril minier, mais diminue pour la phase dissoute de l'eau. L'enrichissement des particules en suspension reste relativement stable avec la distance. Cela pourrait indiquer que le Pb présent en phase dissoute près de la mine, probablement due aux conditions acides, se remet en suspension et sédimente une fois dans la rivière Neagra, comme démontré aux points d'échantillonnage GH3 et GH4, où les conditions sont plus naturelles.

CONCLUSION

L'exploitation de la mine de soufre à ciel ouvert Negoiul Romanesc depuis 1973, même si inactive depuis 1997, a modifié grandement le paysage des montagnes Călimani et ce de manière irréversible. En effet, l'un des plus hauts sommets de ces montagnes a été abaissé de manière significative, formant aujourd'hui un immense gouffre d'un dénivelé inférieur de 600 m. Les déchets miniers générés ont été disposés au sein de quatre terrils miniers. Les pentes abruptes et les matériaux non consolidés de ces terrils ont favorisé l'occurrence de coulées de débris ces dernières décennies, lesquelles ont parcouru plusieurs kilomètres de distance. Bien que des bassins de rétention aient été construits dans les années 1980 afin de contenir les sédiments transportés depuis les terrils en amont vers la vallée en aval, l'environnement est aujourd'hui pollué en nombreux métaux. Les mesures de réhabilitation instaurées entre 2008 et 2013 n'ont pas les effets escomptés, selon plusieurs études recensées dans la littérature.

Le but de ce mémoire était d'identifier les sources et les processus qui influencent le budget des métaux en aval du terril minier soumis à des mouvements gravitaires. L'échantillonnage de trois matrices (sédiments, phase particulaire de l'eau et phase dissoute de l'eau) a été réalisé sur près de neuf kilomètres linéaires, soit depuis le pied du terril minier Pinul jusqu'au bassin de rétention Gura Haitii, à l'entrée du village portant le même nom. Ces échantillons ont été analysés afin de quantifier 27 métaux et les rapports isotopiques du plomb ($^{207}Pb/^{206}Pb$ et $^{208}Pb/^{206}Pb$). Ils ont permis d'évaluer et spatialiser les concentrations en métaux d'amont en aval depuis la mine, de déterminer s'il y a présence de contamination et de semi-quantifier les sources de cette contamination.

Les concentrations en métaux dans toutes les matrices diminuent avec la distance depuis la mine, exceptés pour le plomb dans les sédiments. Les facteurs d'enrichissement montrent que l'environnement est pollué sur toute la distance échantillonnée pour les sédiments et les particules en suspension, avec des pics de pollution problématiques à certains endroits, dont à l'entrée du village Gura Haitii. Le soufre est de loin l'élément le plus problématique sur l'entièreté du site d'étude, autant dans les sédiments que les particules en suspension. Aussi, le fer, le cadmium, le cuivre et l'argent sont très enrichis ou modérément enrichis dans la plupart des échantillons. Le Pb est, quant à lui, modérément enrichi dans près de la moitié des échantillons analysés.

Le couplage des analyses élémentaires de concentrations en métaux avec les analyses isotopiques du Pb a permis d'identifier différentes sources selon les matrices étudiées. Le terril minier représente la principale source de pollution en plomb dans les trois matrices.

Les hypothèses de départ, qui étaient que la contamination serait quantifiable et visible sur toutes les matrices étudiées (sédiments, particules en suspension et phase dissoute) et que les concentrations en soufre, en fer et en autres ETM (éléments traces métalliques) associés seraient plus grandes près du terril minier (amont) et plus petites en aval (près du village Gura Haitii) ont été infirmés, puisque la concentration en plomb augmentait dans les sédiments avec la distance et que certains échantillons ne semblaient pas contaminés. Toutefois, il a été possible de confirmer l'hypothèse initiale qui était qu'il serait possible de différencier et semi-quantifier les sources des apports en métaux de la géologie naturelle (*background*) *vs* des activités anthropiques (mine).

Cette étude démontre très clairement l'impact significatif de la mine sur l'environnement encore à ce jour. Toutefois, certaines limites quant aux résultats obtenus doivent être considérées. Premièrement, les paramètres physico-chimiques (c.-à-d. pH, turbidité et conductivité) n'ont pas été mesurés et cela aurait pu être pertinent afin de mieux répondre à l'un des sous-objectifs, soit celui d'évaluer et spatialiser les concentrations en métaux. Ces paramètres nous auraient permis de mieux comprendre le comportement de certains métaux sur l'ensemble des points échantillonnés (remise en solution, adsorption sur les sédiments, déposition, *etc*.). Ensuite, seulement un échantillon de l'environnement local a été pris, alors qu'une moyenne de plusieurs échantillons aurait été souhaitable afin d'être représentatif du site d'étude (Maftei *et al.*, 2014).

En plus, aucun échantillon de référence n'a été utilisé pour la technique de mise en solution des échantillons. Ainsi, il n'est pas possible de déterminer le pourcentage de récupération de chaque métal avec cette technique pour les particules en suspension et les sédiments. Par exemple, Roy (1996) a récupéré entre 61 et 88% du plomb total des échantillons de sédiments en utilisant 0,5N HBr. Les comparaisons avec d'autres études sont donc difficiles et les concentrations obtenues peuvent être sous-estimées. Pour finir, les filtres n'ont pas été pesés préalablement à leur utilisation, ce qui ne nous a pas permis de calculer la quantité de métaux dans les particules en suspension aux points d'échantillonnage.

Cette étude, couplée à celle récente de Tichavsky *et al.* (2021), a néanmoins permis de montrer que les différentes mesures de réhabilitation (étagement et végétalisation) effectuées ne semblent pas contenir les mouvements gravitaires sur le terril minier Pinul et ainsi diminuer la pollution dans la rivière Neagra. Ces résultats permettent donc aux citoyens et aux organismes de protection de l'environnement de démontrer que de plus gros efforts de réhabilitation doivent être faits.

D'ailleurs, différents traitements pourraient être envisagés pour remédier à la pollution qu'engendre la mine de soufre. Des traitements plus coûteux, certes, comme la neutralisation par la chaux ou le calcaire additionnée à l'utilisation de cendre volante zéolite (Kumari et al 2010). L'étude de Likus-Cieślik *et al.* (2019) a montré l'efficacité de ce traitement alors qu'aucun métal lourd n'a été détecté à postériori. Les autorités locales devraient donc encore se pencher sur la mine de soufre puisque la faune et la flore, ainsi que l'humain, sont à risques.

L'étude s'est concentrée sur les sédiments et les eaux de surface. Toutefois, des recherches sur l'impact de la mine sur les réserves d'eau souterraine pourraient être intéressantes. En effet, s'il s'avère que l'eau souterraine est polluée par la mine, grâce au traçage de source par les isotopes et peut-être même grâce à des bio-essais, cela permettrait de donner un outil de plus aux autorités locales de réaliser des mesures plus efficaces afin de limiter la pollution sur le site (El Khalil *et al.*, 2008). L'analyse isotopique des particules atmosphériques pourrait aussi être pertinente afin de déterminer l'étendue du panache de pollution atmosphérique. En effet, le soufre, présent en grande quantité dans les échantillons de sédiments et d'eau, peut causer des pluies acides et conduire à des troubles respiratoires (Badr et Probert, 1994 ; Katsouyanni *et al.*, 1997).

ANNEXE A

REVUE LITTÉRAIRE DES SOURCES DE PLOMB, LES RAPPORTS ISOTOPIQUES ET LES RÉFÉRENCES

Tableau A. I Revue littéraire des sources de plomb, leurs rapports isotopiques et les références associées de l'Europe.

Country	**City or site**	**Sample type**	**$^{207}Pb/^{206}Pb$**	**$^{208}Pb/^{206}Pb$**	**Reference**
Allemagne	Freiberg, Sadisdorf, Zinnwald	Rock/artefact	0,8597	2,1068	Longman *et al.* (2018)
Allemagne	Schönborn, Gersdorf	Rock/artefact	0,8531	2,1006	Longman *et al.* (2018)
Allemagne	Ludwigsdorf	Rock/artefact	0,8527	2,0987	Longman *et al.* (2018)
Allemagne	Schönbrunn, Lauterbach, Gottesberg, Mühlleithen, Klingenthal	Rock/artefact	0,8625	2,1151	Longman *et al.* (2018)
Azerbaidjan	Bakou	Atmospheric aerosol, 1998	0,8621	2,0957	Bollhöfer et Rosman (2001)
Bulgaria	West-Balkan Metallogenic Zone	Mine waste/metal ore deposit	0,8492	2,0848	Bird *et al.* (2010)
Bulgaria	West-Balkan Metallogenic Zone	Mine waste/metal ore deposit	0,8556	2,0929	Bird *et al.* (2010)
Bulgaria	West-Balkan Metallogenic Zone	Mine waste/metal ore deposit	0,8598	2,0999	Bird *et al.* (2010)

Bulgaria	West-Balkan Metallogenic Zone	Mine waste/metal ore deposit	0,8230	2,0422	Bird *et al.* (2010)
Bulgaria	Panagyurishte ore district	Mine waste/metal ore deposit	0,8432	2,0833	Bird *et al.* (2010)
Bulgaria	Panagyurishte ore district	Mine waste/metal ore deposit	0,8469	2,0873	Bird *et al.* (2010)
Bulgaria	Panagyurishte ore district	Mine waste/metal ore deposit	0,8463	2,1017	Bird *et al.* (2010)
Bulgaria	Panagyurishte ore district	Mine waste/metal ore deposit	0,8456	2,0866	Bird *et al.* (2010)
Bulgaria	Panagyurishte ore district	Mine waste/metal ore deposit	0,8392	2,0819	Bird *et al.* (2010)
Bulgaria	Panagyurishte ore district	Mine waste/metal ore deposit	0,8371	2,0744	Bird *et al.* (2010)
Bulgaria	Panagyurishte ore district	Mine waste/metal ore deposit	0,8483	2,0401	Bird *et al.* (2010)
Bulgaria	West Balkan Metallogenic Zone	Mine waste/metal ore deposit	0,8545	2,0711	Bird *et al.* (2010)
Bulgaria	West Balkan Metallogenic Zone	Mine waste/metal ore deposit	0,8521	2,0862	Bird *et al.* (2010)
Bulgaria	West Balkan Metallogenic Zone	Mine waste/metal ore deposit	0,8527	2,0882	Bird *et al.* (2010)
Bulgaria	West Balkan Metallogenic Zone	Mine waste/metal ore deposit	0,8620	2,0925	Bird *et al.* (2010)
Bulgaria	West Balkan Metallogenic Zone	Mine waste/metal ore deposit	0,8480	2,0858	Bird *et al.* (2010)
Bulgaria	West Balkan Metallogenic Zone	Mine waste/metal ore deposit	0,8414	2,0839	Bird *et al.* (2010)

Bulgaria	Panagyurishte ore district	Mine waste/metal ore deposit	0,8498	2,1013	Bird *et al.* (2010)
Bulgaria	Panagyurishte ore district	Mine waste/metal ore deposit	0,8450	2,0922	Bird *et al.* (2010)
Bulgaria	Panagyurishte ore district	Mine waste/metal ore deposit	0,8454	2,0825	Bird *et al.* (2010)
Bulgaria	Panagyurishte ore district	Mine waste/metal ore deposit	0,8495	2,0961	Bird *et al.* (2010)
Bulgaria	Sofia city	Soils	0,8442	2,0822	Kamenov (2008)
Bulgaria	Sofia city	Soils	0,8455	2,0832	Kamenov (2008)
Bulgaria	Sofia city	Soils	0,8459	2,0839	Kamenov (2008)
Bulgaria	Sofia city	Soils	0,8442	2,0825	Kamenov (2008)
Bulgaria	Sofia city	Soils	0,8437	2,0805	Kamenov (2008)
Bulgaria	Sofia city	Soils	0,8466	2,0865	Kamenov (2008)
Bulgaria	Sofia city	Soils	0,8472	2,0868	Kamenov (2008)
Bulgaria	Sofia city	Rock - Monzonite	0,8402	2,0727	Kamenov (2008)
Bulgaria	Sofia city	Rock - Monzonite	0,8377	2,0680	Kamenov (2008)
Bulgaria	Sofia city	Rock - Monzo-gabbro	0,8389	2,0709	Kamenov (2008)
Bulgaria	Sofia city	Rock - Gabbro-porphyry	0,8380	2,0706	Kamenov (2008)
Bulgaria	Sofia city	Other - Fish bone	0,8404	2,0757	Kamenov (2008)
Bulgaria	Sofia city	Car exhaust soot	0,8663	2,0943	Kamenov (2008)
Bulgaria	Sofia city	Car exhaust soot	0,8743	2,1100	Kamenov (2008)
Bulgaria	Sofia city	Car exhaust soot	0,8762	2,1112	Kamenov (2008)
Bulgaria	Sofia city	Car exhaust soot	0,8751	2,1091	Kamenov (2008)
Bulgaria	Western Balkans	Rock/artefact	0,8625	2,1151	Longman *et al.* (2018)
Bulgaria	Vlaikov Vruh, Elshitsa, Radka, Assarel, Medet, Chelopech, Elasite	Rock/artefact	0,8483	2,0811	Longman *et al.* (2018)
Czech Republic	Prague	Atmospheric aerosol, 1995	0,8873	2,1322	Bollhöfer et Rosman (2001)

East	SSR, Finland	Atmospheric aerosol, Regional source	0,8673	2,1058	Hopper et Ross (1991)
Eastern Europe	Poland, Hungary, Yugoslavia	Atmospheric aerosol, Regional source	0,8532	2,0683	Hopper et Ross (1991)
Eastern Europe	Poland, Hungary, Yugoslavia (n=3)	Atmospheric aerosol, Ore deposits	0,8382	2,0838	Hopper et Ross (1991)
Europe		Fuel	0,89-0,8547	2,10-2,15	Sipos *et al.* (2013)
Egypt	Cairo	Atmospheric aerosol, 1995	0,8673	2,1084	Bollhöfer et Rosman (2001)
Germany/austria		Atmospheric aerosol, Ore deposits	0,8540	2,0982	Hopper et Ross (1991)
Greece		Atmospheric aerosol, Ore deposits	0,8382	2,0738	Hopper et Ross (1991)
Hungary		Coal (bituminous)	0,8267	2,0345	Díaz-Somoano *et al.* (2009)
Hungary	Budapest	Atmospheric aerosol, 1994	0,8993	2,1475	Bollhöfer et Rosman (2001)
Israel	Haifa	Atmospheric aerosol, 1998	0,8865	2,1215	Bollhöfer et Rosman (2001)
Israel	Jerusalem	Atmospheric aerosol, 1995	0,8865	2,1312	Bollhöfer et Rosman (2001)
Italy		Atmospheric aerosol, Ore deposits	0,8613	2,1085	Hopper et Ross (1991)
Italy	Calceranica, Vetriolo, Valle Imperina	Rock/artefact	0,8721	2,1257	Longman *et al.* (2018)
Kazahkstan	Alma Alta	Atmospheric aerosol, 1995	0,8889	2,1360	Bollhöfer et Rosman (2001)
Lebanon	Chekka	Atmospheric aerosol, 1994	0,8937	2,1385	Bollhöfer et Rosman (2001)
Lithuania	Vilnius	Atmospheric aerosol, 1995	0,8643	2,0968	Bollhöfer et Rosman (2001)
Moldavia	Chisinav	Atmospheric aerosol, 1998	0,8673	2,1084	Bollhöfer et Rosman (2001)
Mongolia	Ulanbaator	Atmospheric aerosol, 1994	0,8865	2,1232	Bollhöfer et Rosman (2001)
Mongolia	Ulanbaator	Atmospheric aerosol, 1995	0,8598	2,0972	Bollhöfer et Rosman (2001)
Morocco	Nador	Atmospheric aerosol, 1997	0,8764	2,1192	Bollhöfer et Rosman (2001)
Morocco, Algeria	-	Atmospheric aerosol, Ore deposits	0,8525	2,1040	Hopper et Ross (1991)

Sweden, Norway	-	Atmospheric aerosol, Regional source	0,8865	2,1223	Hopper et Ross (1991)
Poland	-	Atmospheric aerosol, Ore deposits	0,8482	2,0941	Hopper et Ross (1991)
Romania	Baia Borsa	Sediments	0,8663	2,1280	Bird *et al.* (2008)
Romania	Baia Borsa	Mine tailing	0,8711	2,1361	Bird *et al.* (2008)
Romania	Baia Borsa	Sediments	0,8669	2,1496	Bird *et al.* (2008)
Romania	Baia Borsa	Mine tailing	0,8693	2,1308	Bird *et al.* (2008)
Romania	Baia Borsa	Sediments	0,8689	2,1262	Bird *et al.* (2008)
Romania	Baia Borsa	Mine tailing	0,8712	2,1328	Bird *et al.* (2008)
Romania	Baia Borsa	Sediments	0,8574	2,3167	Bird *et al.* (2008)
Romania	Baia Mare	Mine waste/metal ore deposit	0,8323	2,0662	Bird et al. (2010)
Romania	Baia Borsa	Mine waste/metal ore deposit	0,8691	2,1182	Bird et al. (2010)
Romania	Apuseni District	Mine waste/metal ore deposit	0,8382	2,0699	Bird et al. (2010)
Romania	Baiut; Baia Mare	Mine tailing	0,8373	2,0667	Bird et al. (2010)
Romania	Tisla; Baia Borsa	Mine tailing	0,8694	2,1281	Bird et al. (2010)
Romania	Certej; Apuseni District	Mine waste/metal ore deposit	0,8397	2,0887	Bird et al. (2010)
Romania	Bucharest	Atmospheric aerosol, 1995	0,8628	2,1044	Bollhöfer et Rosman (2001)
Romania	Baia Borsa	Rock - sulphide ores	0,8695	2,1207	Cook et Chiaradia (1997)
Romania	Baia Borsa	Rock - sulphide ores	0,8706	2,1222	Cook et Chiaradia (1997)
Romania	Baia Borsa	Rock - sulphide ores	0,8703	2,1215	Cook et Chiaradia (1997)
Romania	Baia Borsa	Rock - sulphide ores	0,8714	2,1177	Cook et Chiaradia (1997)
Romania	Baia Borsa	Rock - sulphide ores	0,8703	2,1203	Cook et Chiaradia (1997)
Romania	Baia Borsa	Rock - sulphide ores	0,8708	2,1227	Cook et Chiaradia (1997)
Romania	Baia Borsa	Rock - sulphide ores	0,8644	2,1060	Cook et Chiaradia (1997)

Romania	Baia Borsa	Rock - galenas	0,8255	2,0532	Cook et Chiaradia (1997)
Romania	Baia Borsa	Rock - galenas	0,8371	2,0713	Cook et Chiaradia (1997)
Romania	Baia Borsa	Rock - galenas	0,8344	2,0661	Cook et Chiaradia (1997)
Romania	Baia Borsa	Rock	0,8305	2,0661	Cook et Chiaradia (1997)
Romania	Baia Borsa	Rock	0,8302	2,0882	Cook et Chiaradia (1997)
Romania	-	Coal (bituminous)	0,8189	2,0345	Díaz-Somoano *et al.* (2009)
Romania	Baia de Arieș, Săcărâmb, Coranda, Roșia Montana; Apuseni District	Rock/artefact	0,8392	2,0762	Longman *et al.* (2018)
Romania	Roșia Poieni, Valea Morii; Apuseni District	Rock/artefact	0,8375	2,0670	Longman *et al.* (2018)
Romania	Vorța, Dealul Mare; Apuseni District	Rock/artefact	0,8454	2,0838	Longman *et al.* (2018)
Romania	Altân Tepe, Somova	Rock/artefact	0,8480	2,0797	Longman *et al.* (2018)
Romania	Dognecea	Rock/artefact	0,8423	2,0810	Longman *et al.* (2018)
Romania	Ghezuri	Rock/artefact	0,8356	2,0723	Longman *et al.* (2018)
Romania	Ilba	Rock/artefact	0,8314	2,0642	Longman *et al.* (2018)
Romania	Moldova Nouă	Rock/artefact	0,8307	2,0496	Longman *et al.* (2018)
Romania	Săsar	Rock/artefact	0,8342	2,0703	Longman *et al.* (2018)
Romania	Baia Sprie, Cavnic, Herja, Suior; Baia Mare	Rock/artefact	0,8315	2,0646	Longman *et al.* (2018)
Romania	Ghezuri, Baia Mare District	Rock - Galena	0,8358	2,0731	Marcoux *et al.* (2002)
Romania	Suior (open-pit), Baia Mare District	Rock - Galena	0,8329	2,0675	Marcoux *et al.* (2002)
Romania	Suior, Baia Mare District	Rock - Galena	0,8330	2,0675	Marcoux *et al.* (2002)
Romania	Suior, Baia Mare District	Rock - Galena	0,8331	2,0681	Marcoux *et al.* (2002)
Romania	Baia Sprie (open pit), Baia Mare District	Rock - Galena	0,8314	2,0642	Marcoux *et al.* (2002)

Romania	Baia Sprie, Baia Mare District	Rock - Galena	0,8308	2,0635	Marcoux *et al.* (2002)
Romania	Baia Sprie, Baia Mare District	Rock - Jamesonite	0,8306	2,0625	Marcoux *et al.* (2002)
Romania	Baia Sprie, Baia Mare District	Rock - Galena	0,8309	2,0633	Marcoux *et al.* (2002)
Romania	Baia Sprie, Baia Mare District	Rock - Galena	0,8309	2,0633	Marcoux *et al.* (2002)
Romania	Baia Sprie, Baia Mare District	Rock - Galena	0,8311	2,0644	Marcoux *et al.* (2002)
Romania	Baia Sprie, Baia Mare District	Rock - Galena	0,8307	2,0627	Marcoux *et al.* (2002)
Romania	Baia Sprie, Baia Mare District	Rock - Galena	0,8313	2,0647	Marcoux *et al.* (2002)
Romania	Cavnic (Boldut vein, surface), Baia Mare District	Rock - Galena	0,8311	2,0638	Marcoux *et al.* (2002)
Romania	Cavnic (Josif vein, surface), Baia Mare District	Rock - Galena	0,8312	2,0651	Marcoux *et al.* (2002)
Romania	Cavnic (Gutin vein), Baia Mare District	Rock - Galena	0,8310	2,0642	Marcoux *et al.* (2002)
Romania	Cavnic (Kelemen vein), Baia Mare District	Rock - Galena	0,8303	2,0612	Marcoux *et al.* (2002)
Romania	Cavnic (69 vein), Baia Mare District	Rock - Galena	0,8307	2,0628	Marcoux *et al.* (2002)
Romania	Cavnic, Baia Mare District	Rock - Galena	0,8308	2,0624	Marcoux *et al.* (2002)

Romania	Cavnic, Baia Mare District	Rock - Galena	0,8310	2,0642	Marcoux *et al.* (2002)
Romania	Herja, Baia Mare District	Rock - Galena	0,8340	2,0700	Marcoux *et al.* (2002)
Romania	Herja, Baia Mare District	Rock - Galena	0,8330	2,0662	Marcoux *et al.* (2002)
Romania	Sasar (Dealul Crucii), Baia Mare District	Rock - Galena	0,8341	2,0712	Marcoux *et al.* (2002)
Romania	Sasar (Aurum), Baia Mare District	Rock - Galena	0,8344	2,0706	Marcoux *et al.* (2002)
Romania	Sasar (Aurum), Baia Mare District	Rock - Galena	0,8340	2,0690	Marcoux *et al.* (2002)
Romania	Ilba (Nepomuc), Baia Mare District	Rock - Galena	0,8311	2,0628	Marcoux *et al.* (2002)
Romania	Ilba (Purcaret), Baia Mare District	Rock - Galena	0,8311	2,0637	Marcoux *et al.* (2002)
Romania	Ilba (Purcaret), Baia Mare District	Rock - Galena	0,8321	2,0659	Marcoux *et al.* (2002)
Romania	Ghezuri, Baia Mare District	Rock - Galena	0,8350	2,0703	Marcoux *et al.* (2002)
Romania	Ghezuri, Baia Mare District	Rock - Galena	0,8360	2,0743	Marcoux *et al.* (2002)
Romania	Ghezuri, Baia Mare District	Rock - Galena	0,8354	2,0717	Marcoux *et al.* (2002)
Romania	Rosia Poieni, Apuseni District	Rock - Porphyry-type ore deposits - Polymetallic sulfides	0,8372	2,0654	Marcoux *et al.* (2002)
Romania	Rosia Poieni, Apuseni District	Rock - Porphyry-type ore deposits - Polymetallic sulfides	0,8374	2,0664	Marcoux *et al.* (2002)

Romania	Rosia Poieni, Apuseni District	Rock - Porphyry-type ore deposits - Polymetallic sulfides	0,8381	2,0651	Marcoux *et al.* (2002)
Romania	Rosia Poieni, Apuseni District	Rock - Porphyry-type ore deposits - Galena	0,8370	2,0655	Marcoux *et al.* (2002)
Romania	Valea Morii, Apuseni District	Rock - Porphyry-type ore deposits - Galena	0,8376	2,0688	Marcoux *et al.* (2002)
Romania	Valea Morii, Apuseni District	Rock - Porphyry-type ore deposits - Galena	0,8376	2,0693	Marcoux *et al.* (2002)
Romania	Valea Morii, Apuseni District	Rock - Porphyry-type ore deposits - Galena	0,8375	2,0689	Marcoux *et al.* (2002)
Romania	Vorta, Apuseni District	Rock - VHMS ore deposits - Galena	0,8452	2,0842	Marcoux *et al.* (2002)
Romania	Dealul Mare, Apuseni District	Rock - VHMS ore deposits - Galena	0,8455	2,0834	Marcoux *et al.* (2002)
Romania	Baia de Aries, Apuseni District	Rock - Epithermal ore deposits - Galena	0,8428	2,0861	Marcoux *et al.* (2002)
Romania	Sacarimb, Apuseni District	Rock - Epithermal ore deposits - Nagyagite	0,8355	2,0595	Marcoux *et al.* (2002)
Romania	Sacarimb, Apuseni District	Rock - Epithermal ore deposits - Galena	0,8354	2,0591	Marcoux *et al.* (2002)
Romania	Coranda (breccia-pipe), Apuseni District	Rock - Epithermal ore deposits - Galena	0,8356	2,0656	Marcoux *et al.* (2002)
Romania	Coranda (sedimentary rocks), Apuseni District	Rock - Epithermal ore deposits - Galena	0,8390	2,0753	Marcoux *et al.* (2002)
Romania	Bocsa, Apuseni District	Rock - Epithermal ore deposits - Galena	0,8355	2,0639	Marcoux *et al.* (2002)
Romania	Trestia, Apuseni District	Rock - Epithermal ore deposits - Galena	0,8360	2,0630	Marcoux *et al.* (2002)

Romania	Stanija, Apuseni District	Rock - Epithermal ore deposits - Altaite	0,8395	2,0760	Marcoux *et al.* (2002)
Romania	Magura, Apuseni District	Rock - Epithermal ore deposits - Galena	0,8361	2,0641	Marcoux *et al.* (2002)
Romania	Larga (37 vein), Apuseni District	Rock - Epithermal ore deposits - Galena	0,8381	2,0746	Marcoux *et al.* (2002)
Romania	Baita Craciunesti, Apuseni District	Rock - Epithermal ore deposits - Galena	0,8361	2,0642	Marcoux *et al.* (2002)
Romania	Rosia Montana, Apuseni District	Rock - Epithermal ore deposits - Galena	0,8404	2,0792	Marcoux *et al.* (2002)
Romania	Low K Călimani	Rock	0,8304	2,0584	Mason *et al.* (1996)
Romania	Low K Călimani	Rock	0,8327	2,0632	Mason *et al.* (1996)
Romania	Low K Călimani	Rock	0,8305	2,0573	Mason *et al.* (1996)
Romania	Călimani	Rock	0,8284	2,0591	Mason *et al.* (1996)
Romania	Călimani	Rock	0,8312	2,0627	Mason *et al.* (1996)
Romania	Călimani	Rock	0,8288	2,0614	Mason *et al.* (1996)
Romania	Călimani	Rock	0,8341	2,0705	Mason *et al.* (1996)
Romania	Călimani	Rock	0,8326	2,0736	Mason *et al.* (1996)
Romania	Călimani	Rock	0,8321	2,0666	Mason *et al.* (1996)
Romania	Călimani	Rock	0,8312	2,0687	Mason *et al.* (1996)
Romania	Călimani	Rock	0,8255	2,0525	Mason *et al.* (1996)
Romania	Călimani	Rock	0,8258	2,0527	Mason *et al.* (1996)
Romania	Călimani	Rock	0,8259	2,0525	Mason *et al.* (1996)
Romania	Călimani	Rock	0,8305	2,0703	Mason *et al.* (1996)
Romania	Călimani	Rock	0,8308	2,0650	Mason *et al.* (1996)
Romania	Gurghiu	Rock	0,8291	2,0669	Mason *et al.* (1996)
Romania	Gurghiu	Rock	0,8275	2,0636	Mason *et al.* (1996)
Romania	Gurghiu	Rock	0,8282	2,0664	Mason *et al.* (1996)
Romania	Gurghiu	Rock	0,8329	2,0640	Mason *et al.* (1996)

Romania	Gurghiu	Rock	0,8335	2,0727	Mason *et al.* (1996)
Romania	Călimani	Rock - Parental magma	0,8309	2,0647	Mason *et al.* (1996)
Romania	Călimani	Rock - Parental magma	0,8310	2,0627	Mason *et al.* (1996)
Romania	Gurghiu	Rock - Parental magma	0,8310	2,0627	Mason *et al.* (1996)
Romania	North Harghita	Rock	0,8280	2,0661	Mason *et al.* (1996)
Romania	South Harghita	Rock	0,8294	2,0641	Mason *et al.* (1996)
Romania	Felnac	Artefact / Nail	0,8532	2,0934	Molofsky *et al*. (2014)
Romania	Santana	Artefact / Reap	0,8616	2,1086	Molofsky *et al*. (2014)
Romania	Santana	Artefact / Bracelet	0,8587	2,1028	Molofsky *et al*. (2014)
Romania	Cicir	Artefact / Disk	0,8348	2,0775	Molofsky *et al*. (2014)
Romania	Spalnaca	Artefact / Ingot	0,8076	2,0276	Molofsky *et al*. (2014)
Romania	Santana	Artefact / Ingot	0,8203	2,0507	Molofsky *et al*. (2014)
Romania	felnac	Artefact / Nail	0,8532	2,0934	Molofsky *et al*. (2014)
Romania	Santana	Artefact / Reap	0,8616	2,1086	Molofsky *et al*. (2014)
Romania	Santana	Artefact / Bracelet	0,8587	2,1028	Molofsky *et al*. (2014)
Romania	Cicir	Artefact / Disk	0,8348	2,0775	Molofsky *et al*. (2014)
Romania	Spalnaca	Artefact / Ingot	0,8076	2,0276	Molofsky *et al*. (2014)
Romania	Santana	Artefact / Ingot	0,8203	2,0507	Molofsky *et al.* (2014)
Romania	Baia Mare	Mine waste/metal ore deposit	0,8347	2,0710	(Rauch *et al.*, 2007)
Russia	St, Petersburg	Atmospheric aerosol, 1995	0,8651	2,1055	Bollhöfer et Rosman (2001)
Russia	Moscow	Atmospheric aerosol, 1994	0,8711	2,1106	Bollhöfer et Rosman (2001)
Russia	Moscow	Atmospheric aerosol, 1998-1999	0,8628	2,1044	Bollhöfer et Rosman (2001)
Russia	Apatity	Atmospheric aerosol, 1995	0,8703	2,1131	Bollhöfer et Rosman (2001)
Serbia	Madjanpek	Mine waste/metal ore deposit	0,8444	2,0807	Bird *et al*. (2010)
Serbia	Majdanpek	Rock/artefact	0,8493	2,0839	Longman *et al.* (2018)

Slovakia	Banska Stiavnica, Brehov, Rosalia	Rock/artefact	0,8319	2,0695	Longman *et al.* (2018)
Spain	n=1	Atmospheric aerosol, Ore deposits	0,8569	2,1157	Hopper *et al.* (1991)
Spain	Almeria, Andalusia, Mazarron, Cartagena	Rock/artefact	0,8361	2,0750	Longman *et al.* (2018)
Spain	Huelva	Rock/artefact	0,8593	2,1020	Longman *et al.* (2018)
Sweden/Finland	n=4	Atmospheric aerosol, Ore deposits	0,9901	2,2772	Hopper et al., 1991
Tchéquie	Horní Slavkov, Příbram-Vrancice, Kutná Hora	Rock/artefact	0,8574	2,0977	Longman *et al.* (2018)
Tchéquie	Bärenstein, Annaberg, Měděnec, Marienberg, Hora Sv. Kateřiny	Rock/artefact	0,8584	2,1032	Longman *et al.* (2018)
Tunisia	Hengla	Atmospheric aerosol, 1995	0,8749	2,1172	Bollhöfer et Rosman (2001)
Ukraine	Kharko	Atmospheric aerosol, 1999	0,8591	2,0945	Bollhöfer et Rosman (2001)
United Arab Emirates	Abu Dhabi	Atmospheric aerosol, 1997-1998	0,9124	2,1542	Bollhöfer et Rosman (2001)
USA	Idaho	Ingot - Bunker hill ingot common lead	0,9091	2,1277	Rabinowitz (2002)
USA	Montana	Ingot - Doe Run ingot	0,7463	1,8868	Rabinowitz (2002)
USA	kansas city	Ingot - Eagle-Picher ingot Dearing KS	0,8197	2,0000	Rabinowitz (2002)
USA	Montana	Ingot - Eagle-Picher ingot Eagle and Bucket	0,7752	1,9608	Rabinowitz (2002)
USA	Indiana	Slag - ILR slag Tooele UT smelter	0,8696	2,1277	Rabinowitz (2002)
USA	Nebraska	Ingot - Omaha&Grant ingot galena	0,8621	2,1277	Rabinowitz (2002)

USA	California	Metal, Selby metal	0,8696	2,1277	Rabinowitz (2002)
USSR (Siberia)	n=3	Atmospheric aerosol, Ore deposits	0,8547	2,1017	Hopper et Ross (1991)
USSR (Central/south)	n=8	Atmospheric aerosol, Ore deposits	0,8681	2,1155	Hopper et Ross (1991)
USSR (Kola peninsula)	n=2	Atmospheric aerosol, Ore deposits	0,9390	2,2103	Hopper et Ross (1991)
USSR (Small deposits)	Central/southern (n=18)	Atmospheric aerosol, Ore deposits	0,8651	2,1099	Hopper et Ross (1991)
USSR (Average)	n=29	Atmospheric aerosol, Ore deposits	0,8651	2,1116	Hopper et Ross (1991)
Western Europ		Atmospheric aerosol - Regional Source	0,8757	2,1060	Hopper et Ross (1991)
UCC mean value		Sediments	0,8299	2,0618	Millot *et al.* (2004)

ANNEXE B

PROTOCOLES POUR LES CINQ TESTS DE LESSIVAGE ET DE DIGESTION, PROTOCOLE POUR LA SÉPARATION DU PLOMB

Pour le test impliquant le $CaCl_2$

Selon Sahuquillo (2003) et Segura *et al.* (2016), les différentes étapes sont les suivantes :

1. Préparer une solution de 0,01 mol/L de $CaCl_2 \cdot 2H_2O$;
2. Peser 0,5 g d'échantillons dans un tube à centrifuger de 15 mL préalablement lavé à l'acide pour l'analyse des traces et du Pb ;
3. Ajouter 5 mL de la solution de $CaCl_2$ et agiter vigoureusement pour mettre tout en solution ;
4. Rotationner pendant 16 heures dans un glas-col rugged rotator à environ 200 rpm à température pièce ;
5. Centrifuger à 2600 rpm pendant 10-15 minutes ;
6. Prendre le surnageant avec une pipette propre et le transférer dans un petit bécher à plomb préalablement rincé au MQ et préalablement pesé ;
7. Mettre 10 mL (ou moins, à voir pour que ça rentre dans les petits béchers…) de MQ dans le restant du tube à centrifuger pour rincer les sédiments ;
8. Centrifuger à 2600 rpm pendant 10-15 minutes ;
9. Prendre le surnageant et le combiner à l'autre surnageant – conserver le tube à centrifuger au cas où ;
10. Évaporer à sec sur plaque chauffante toute une nuit ;
11. Suivre les étapes de purification pour aller en colonne.

Pour le test impliquant le CH_3COOH

Selon Segura *et al.* (2016) et Sahuquillo (2003), les différentes étapes sont les suivantes :

1. Préparer une solution de 0,43 mol/L de CH_3COOH ;
2. Peser 0,5 g d'échantillons dans un tube à centrifuger de 15 mL préalablement lavé à l'acide pour l'analyse des traces et du Pb ;
3. Ajouter 5 mL de la solution de CH_3COOH et agiter vigoureusement pour mettre tout en solution ;
4. Rotationner pendant 16 heures dans un glas-col rugged rotator à environ 200 rpm à température pièce ;
5. Centrifuger à 2600 rpm pendant 10-15 minutes ;
6. Prendre le surnageant avec une pipette propre et le transférer dans un petit bécher propre Savillex et préalablement pesé ;
7. Mettre 10 mL d'eau MQ dans le restant du tube à centrifuger pour rincer les sédiments ;
8. Centrifuger à 2600 rpm pendant 10-15 minutes ;
9. Prendre le surnageant et le combiner à l'autre surnageant ;
10. Évaporer à sec sur plaque chauffante toute une nuit ;
11. Suivre les étapes de purification pour aller en colonne.

Pour le test impliquant l'eau Milli-Q

Selon le *Japenese Standard leaching test 46* décrit sommairement à la page 24 de l'article de Tabelin *et al.* (2018) et Shoji *et al.* (2008).

1. Peser 1 g de sédiment ;
2. Ajouter 10 mL d'eau ;
3. Rotationner pendant 6h horizontalement à 200 rpm à 20°C ;
4. Centrifuger à 3000 rpm pendant 20 minutes ;
5. Transvider le surnageant dans un bécher propre préalablement pesé ;
6. Évaporer à sec ;
7. Peser le bécher + l'échantillon ;
8. Évaporer à sec sur plaque chauffante toute une nuit ;
9. Peser le bécher contenant le poids sec ;
10. Remettre en solution avec 2 g pesés de HNO_3 2% et mettre aux ultrasons environ 15 minutes + plaque chauffante à 8-9 environ 30 minutes ;
11. Diviser l'échantillon :
    a. Dans un tube à centrifuger préalablement lavé à l'acide, peser environ 1g de la solution et ajouter environ 4 g de HNO_3 2% afin de compléter à 5 mL ;
    b. Dans un bécher savillex, peser la solution restante et évaporer à sec. Suivre ensuite les étapes de purification du plomb.

Pour le test impliquant le HBr

Selon l'article de Negrel et Roy (2002) et de la thèse de doctorat de Roy (1998).

1. Préparer une solution de 0,5 N HBr SB ;
2. Peser 0,2 g d'échantillons (préalablement séché et tamisé à 220 um) dans un tube à centrifuger de 2 mL préalablement lavé au HBr ;
3. Ajouter 2 mL de HBr 0,5 N ;
4. Mettre aux ultrasons pendant 1h à froid ;
5. Centrifuger à 3 000 rpm pendant 10 minutes ;
6. Peser un bécher propre ;
7. Transvider le contenu du tube à centrifuger dans le bécher à l'aide d'une pipette ;
8. Peser le bécher contenant le surnageant ;
9. Évaporer à sec sur plaque chauffante toute une nuit ;
10. Peser le bécher contenant le poids sec ;
11. Remettre en solution avec un volume pesé de HNO_3 2% (2 g), mettre aux ultrasons environ 15 minutes + plaque chauffante à 8-9 environ 30 minutes ;
12. Diviser l'échantillon :
    a. Dans un tube à centrifuger préalablement lavé à l'acide, peser environ 1g de la solution et ajouter environ 4 g de HNO_3 2% afin de compléter à 5 mL ;
    b. Dans un bécher savillex, peser la solution restante et évaporer à sec. Suivre ensuite les étapes de purification du plomb.

Pour le test impliquant le HF

1. Peser 0,05 g d'échantillons (préalablement séché et tamisé à 220 um) dans bécher savillex préalablement lavé à l'acide ;
2. Ajouter 50 gouttes de HF 29 N SB et 10 gouttes de HNO_3 16 N SB et bien refermer le bécher ;
3. Mettre sur plaque chauffante de 24 à 48 heures à 85°C ;
4. Ouvrir les béchers, ajouter 10 gouttes de HBr 0,8 N et évaporer à sec sur plaque chauffante ;
5. Suivre les étapes de purification du Pb.

Méthode de séparation du plomb sur colonne échangeurs d'ions

Préparation de la colonne :

- Rincer la colonne préalablement lavée au HCl dilué ;
- Mettre 3-4 gouttes de résine AG1X8 dans la colonne.

Lavage de la colonne :

- 1 réservoir d'eau MQ ;
- 1 réservoir de HCl 6N Qtx ;
- 1 réservoir d'eau MQ ;
- 30 gouttes HCl 6N SB ;
- 30 gouttes eau MQ ;

Conditionnement de la colonne :

- 80 gouttes HBr 0,8 N.

Préparation de l'échantillon :

- Mettre en HBr 0,8 N (environ 30 gouttes) ;
- Ultrasons 10 minutes pour une remobilisation complète ;
- Centrifuger 10 minutes à 3 600 rpm ;
- Introduire le surnageant dans les colonnes.

Élution de la matrice :

- 4 x 55 gouttes HBr 0,8 N.

Élution du plomb :

- Placer un bécher en téflon propre ;
- 10 gouttes HCl 6N SB ;
- 10 gouttes HCl 6N SB ;
- 100 gouttes HCl 6N SB.

Faire évaporer à 85°C

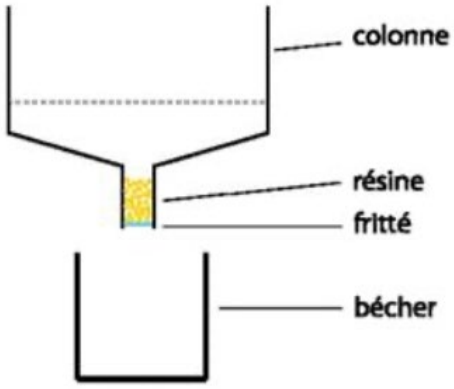

Figure B. I Schéma représentant la résine dans la colonne disposée au-dessus du bécher.

ANNEXE C

LIMITES DE DÉTECTION DE LA MÉTHODE ET DONNÉES DES STANDARDS

Tableau C. I Limites de détection de la méthode (MDL) pour les concentrations des métaux analysés sur un Agilent 8900 ICP-QQQ avec MS/MS à l'Université de Montréal.

Element [injected gas]	MDL (µg/l) Dissolved water	MDL (µg/l) Sediments and suspended particles
^{23}Na [He]	0,9678	1,18815
^{24}Mg [He]	0,6599	1,42332
^{27}Al [He]	1,0000	1,00000
$^{39}K \rightarrow {}^{39}K$ [H_2]	1,0963	0,35297
^{44}Ca [He]	1,2079	0,96019
$^{44}Ca \rightarrow {}^{44}Ca$ [H_2]	0,9000	0,76184
$^{32}S \rightarrow {}^{48}S$ [O2 REE]		0,84297
$^{47}Ti \rightarrow {}^{47}Ti$ [H_2]	0,1994	-
$^{47}Ti \rightarrow {}^{63}Ti$ [O_2 REE]	-	0,02583
^{52}Cr [He]	0,0097	0,01222
^{55}Mn [He]	0,0081	0,01501
$^{56}Fe \rightarrow {}^{56}Fe$ [H_2]	0,1983	-
^{57}Fe [He]	0,4825	0,71340
^{59}Co [He]	0,0066	0,00833
^{60}Ni [He]	0,0131	0,19129
^{63}Cu [He]	0,0113	0,00945
^{65}Cu [He]	0,0122	0,01299
^{66}Zn [He]	0,1100	0,10000
$^{51}V \rightarrow {}^{67}V$ [O_2 REE]	0,0054	0,00382
$^{78}Se \rightarrow {}^{78}Se$ [H_2]	0,0067	0,01276
^{88}Sr [He]	0,0110	0,00744

^{75}As -> ^{91}As [O_2 REE]	0,0083	0,01063
^{98}Mo [He]	0,0066	0,00879
^{109}Ag [He]	0,0465	0,01057
^{111}Cd [He]	0,0051	0,00527
^{121}Sb [He]	0,0077	0,00914
^{138}Ba [He]	0,0065	0,00611
^{205}Tl [He]	0,0052	0,00757
^{206}Pb [He]	-	0,01320
^{207}Pb [He]	-	0,01033
^{208}Pb [He]	0,0081	0,00692
^{232}Th [He]	0,0055	0,00929
^{238}U [He]	0,0072	0,00879

Tableau C. II Moyenne des standards OPR2, CALA4 et SLRS6 lors de l'analyse des échantillons d'eau (phase dissoute et particulaire) et des sédiments analysés sur un Agilent 8900 ICP-QQQ avec MS/MS à l'Université de Montréal.

Element [injected gas]	**Dissolved water**			**Suspended particles**		**Sediments**	
	OPR2	**CALA4**	**SLRS-6**	**OPR2**	**CALA4**	**OPR2**	**CALA4**
	n=4	n=4	n=2	n=2	n=2	n=6	n=6
^{23}Na [He]	98%	-	92%	103%	-	97%	-
	8%	-	12%	6%	-	1%	-
^{24}Mg [He]	93%	-	87%	104%	-	101%	-
	15%	-	19%	12%	-	2%	-
^{27}Al [He]	-	88%	87%	92%	86%	95%	100%
	-	6%	28%	14%	8%	2%	4%
^{44}Ca [He]	101%	-	87%	98%	-	88%	-
	4%	-	5%	9%	-	6%	-
$^{32}S \rightarrow {}^{48}S$ [O_2 REE]	102%	-	-	100%	-	89%	-
	3%	-	-	2%	-	6%	-
$^{39}K \rightarrow {}^{39}K$ [H_2]	105%	-	93%	106%	-	99%	-
	5%	-	8%	1%	-	4%	-
$^{44}Ca \rightarrow {}^{44}Ca$ [H_2]	113%	-	94%	-	-	-	-
	2%	-	1%	-	-	-	-
^{47}Ti [He]	103%	109%	-	-	-	-	-
	6%	3%	-	-	-	-	-
^{47}Ti -> ^{63}Ti [O2 REE]	119%	130%	-	99%	106%	97%	106%
	10%	10%	-	7%	6%	5%	5%
^{52}Cr [He]	108%	108%	108%	109%	105%	99%	105%
	2%	1%	12%	1%	4%	1%	4%

^{55}Mn [He]	104%	103%	100%	103%	101%	96%	98%
	1%	2%	2%	2%	3%	3%	4%
^{57}Fe [He]	112%	112%	107%	-	-	103%	110%
	1%	0%	1%	-	-	2%	5%
^{56}Fe → ^{56}Fe [H_2]	107%	114%	101%	-	-	111%	
	2%	3%	1%	-	-	3%	
^{57}Fe → ^{57}Fe [H_2]	111%	109%	109%	112%	117%	111%	110%
	1%	6%	1%	2%	3%	2%	5%
^{59}Co [He]	112%	111%	104%	105%	104%	104%	110%
	2%	3%	1%	0%	5%	1%	5%
^{60}Ni [He]	107%	109%	100%	109%	107%	101%	106%
	1%	2%	3%	1%	6%	2%	5%
^{63}Cu [He]	106%	106%	100%	108%	107%	101%	106%
	1%	2%	0%	0%	6%	2%	5%
^{65}Cu [He]	107%	103%	101%	-	-	-	-
	2%	2%	2%	-	-	-	-
^{66}Zn [He]	96%	96%	91%	89%	100%	93%	97%
	4%	1%	8%	5%	4%	5%	5%
^{51}V → ^{67}V [O_2 REE]	102%	119%	92%	92%	108%	89%	106%
	5%	7%	9%	2%	1%	2%	2%
^{75}As [He]	103%	106%	92%	101%	103%	93%	97%
	2%	3%	1%	4%	1%	3%	3%
^{88}Sr [He]	98%	117%	95%	107%	108%	98%	105%
	3%	6%	6%	1%	4%	3%	4%
^{75}As → ^{91}As [O2 REE]	117%	99%	105%	101%	103%	97%	97%
	5%	4%	13%	4%	1%	2%	3%

$^{78}Se \rightarrow {}^{78}Se\ [H_2]$	103%	99%		103%	102	99%	98%
	3%	4%		0%	2	3%	2%
^{98}Mo [He]	100%	-	71%	102%	-	95%	-
	1%	-	2%	2%	-	2%	-
^{109}Ag [He]	101%	-	-	104%	-	96%	-
	1%	-	-	2%	-	2%	-
^{111}Cd [He]	98%	98%	-	101%	93	93%	94%
	3%	3%	-	3%	7	3%	7%
^{121}Sb [He]	96%	-	-	100%	-	91%	-
	2%	-	-	4%	-	4%	-
^{138}B [He]	99%	97%	100%	111%	96%	98%	99%
	5%	4%	8%	2%	8%	4%	6%
^{205}Tl [He]	97%	-	-	90%	91	96%	93%
	4%	-	-	3%	9	3%	5%
^{206}Pb [He]	98%	-	-	-	-	-	-
	4%	-	-	-	-	-	-
^{207}Pb [He]	98%	-	-	-	-	-	-
	4%	-	-	-	-	-	-
^{208}Pb [He]	100%	99%	93%	109%	101%	96%	96%
	4%	3%	10%	3%	8%	3%	6%
^{232}Th [He]	103%	-	-	118%	-	102%	-
	7%	-	-	3%	-	5%	-
^{238}U [He]	98%	99%	90%	111%	104%	95%	99%
	7%	7%	11%	4%	7	2%	8%

n : nombre d'analyse effectué par série d'analyse.

- : résultat non disponible

ANNEXE D

BASE DE DONNÉES DES CONCENTRATIONS CORRIGÉES DANS LES SÉDIMENTS ET LA PHASE DISSOUTE

Tableau D. I Concentrations (ppm) des métaux dans les sédiments.

	Échantillons												
Nom	**CS1**	**CS2**	**CS3**	**CS4**	**CS5**	**CS6**	**CS7**	**CS8**	**CS9**	**CS10**	**DST5A0**	**DST5A20**	**DST5B0**
Na	7,00	5,89	3,81	2,52	10,28	6,42	5,19	4,96	10,73	8,87	16,12	20,18	10,01
Mg	459,16	287,14	410,77	301,39	406,43	391,52	263,80	136,07	306,36	369,69	79,46	98,19	81,56
Al	1357,97	747,84	1169,29	833,10	1392,89	1112,60	880,62	765,57	1134,18	1289,04	1012,57	822,97	1050,98
Ca	1084,51	556,70	1264,16	1513,01	1719,46	1737,71	345,84	239,88	566,43	697,15	71,34	117,18	163,36
S	3057,79	1336,03	3534,82	2879,28	6112,60	3441,06	2090,42	1054,44	2231,69	3190,36	549,42	361,66	1332,67
K	39,97	35,39	17,81	11,83	23,72	36,65	19,90	11,64	29,60	26,41	26,77	45,00	20,99
Cr	0,966	0,528	0,900	0,868	1,258	0,863	0,882	0,496	0,980	1,238	0,487	0,383	1,196
Mn	67,65	37,60	59,68	46,52	52,50	42,17	24,69	26,38	28,37	24,35	4,29	5,85	7,93
Fe	8801,89	1219,78	4956,51	7814,12	6592,34	3961,13	3056,60	1851,96	2811,41	2622,95	801,34	961,35	6840,80
Co	1,129	0,782	1,309	0,834	1,682	0,934	0,783	0,905	0,839	0,812	0,163	0,173	0,236
Ni	1,361	0,832	1,413	0,889	2,125	1,138	1,070	0,591	0,867	1,020	0,268	0,298	0,313
Cu	4,643	4,093	5,079	2,868	5,659	3,913	2,794	1,617	3,005	3,097	2,072	2,154	2,000
Ti	1,204	0,355	0,563	1,103	0,979	1,035	0,767	0,906	1,487	1,521	0,975	0,740	1,175
Zn	2,159	1,995	4,296	2,666	5,914	2,417	1,852	1,265	2,032	2,386	1,159	0,638	0,840
V	3,453	1,206	2,895	2,344	3,673	2,115	1,966	1,336	2,142	2,503	1,560	1,479	2,296
Sr	0,4436	0,2160	0,1697	0,3463	0,2709	0,4002	0,2063	0,2200	0,3995	0,3922	0,5328	0,7405	0,3930
As	0,00280	0,00359	0,00099	0,00027	0,00283	0,00166	0,00154	0,00082	0,00223	0,00254	0,00693	0,00153	0,00378
Se	0,00666	0,00322	0,00515	0,00396	0,00657	0,00570	0,00572	0,00339	0,00714	0,01613	0,00732	0,00490	0,01134
Mo	0,00847	0,00403	0,01355	0,00910	0,01327	0,00813	0,00666	0,00503	0,00659	0,00739	0,00392	0,00327	0,00693
Ag	0,00649	0,00721	0,00507	0,00789	0,00583	0,01014	0,00856	0,00592	0,00830	0,00710	0,01329	0,00719	0,01073
Cd	0,01432	0,01112	0,01606	0,00961	0,02521	0,00999	0,00803	0,00570	0,00972	0,00861	0,00286	0,00315	0,00360
Sb	0,00161	0,00129	0,00226	0,00126	0,00185	0,00253	0,00119	0,00080	0,00235	0,00263	0,00146	0,00046	0,00155
Ba	0,155	0,045	0,052	0,170	0,107	0,210	0,139	0,124	0,398	0,666	1,546	0,947	0,495
Tl	0,018	0,047	0,003	0,005	0,003	0,014	0,021	0,021	0,047	0,025	0,046	0,099	0,009
Pb	0,037	0,035	0,029	0,045	0,065	0,108	0,091	0,074	0,137	0,185	0,229	0,137	0,083
Th	0,242	0,099	0,291	0,173	0,317	0,215	0,168	0,122	0,211	0,283	0,045	0,052	0,168
U	0,07624	0,03282	0,06632	0,03466	0,06272	0,04959	0,04058	0,03305	0,05175	0,06168	0,03627	0,02578	0,03322

Tableau D. I Concentrations (ppm) des métaux dans les sédiments (suite).

	Échantillons												
Nom	**DST5B20**	**DST5C0**	**DST5C20**	**T5**	**DST4A0**	**DST4A10**	**DST4B0**	**DST4B10**	**DST4C0**	**DST4C20**	**T4**	**DST3A0**	**DST3A20**
Na	8,17	5,01	9,24	31,83	16,82	19,32	12,68	20,96	9,88	15,37	18,63	3,85	14,42
Mg	200,20	109,77	161,84	264,11	241,19	198,44	164,00	209,04	149,90	181,11	168,78	135,75	231,91
Al	1116,60	786,53	948,05	1013,50	1175,16	947,53	803,36	751,61	777,65	783,86	909,41	974,64	986,76
Ca	292,68	123,38	187,13	506,97	285,11	299,47	235,24	313,66	198,54	219,14	267,12	237,18	333,24
S	1440,46	46,54	87,81	1390,54	1437,71	740,13	440,89	600,53	146,76	99,59	1283,87	1181,61	1644,91
K	31,74	50,54	83,51	61,90	31,43	21,80	25,75	31,77	47,90	42,67	35,19	17,91	24,67
Cr	0,940	0,199	0,277	0,809	0,908	0,436	0,358	0,331	0,232	0,236	0,772	0,545	0,989
Mn	18,46	17,33	30,43	27,79	17,22	18,94	15,89	15,39	34,23	19,30	17,46	13,93	14,79
Fe	2987,83	408,59	581,31	2311,88	1308,03	905,90	1069,69	1331,63	511,13	774,65	3642,92	1432,95	1081,00
Co	0,508	0,639	1,075	0,729	0,610	0,451	0,510	0,453	1,167	0,595	0,466	0,465	0,540
Ni	0,599	0,324	0,464	0,736	0,779	0,534	0,393	0,447	0,464	0,379	0,554	0,533	0,709
Cu	2,654	3,181	4,604	2,604	4,157	1,375	2,684	1,739	3,605	2,836	1,689	2,638	3,235
Ti	1,874	1,109	1,747	2,743	1,285	0,923	1,849	0,992	1,365	1,359	1,786	0,932	1,671
Zn	1,308	1,179	1,753	2,030	2,623	1,532	1,320	1,109	1,627	1,332	1,383	1,829	1,808
V	2,835	0,876	1,029	2,447	1,700	1,265	1,265	1,230	0,992	1,062	2,203	1,517	1,727
Sr	0,3859	1,0431	1,2353	1,4254	0,3953	0,8064	0,9565	0,9800	1,2010	1,3968	0,7439	0,2555	0,4268
As	0,00336	0,00205	0,00212	0,00198	0,00250	0,00258	0,00182	0,00026	0,00153	0,00164	0,00578	0,00185	0,00026
Se	0,00842	0,00437	0,00834	0,00687	0,00890	0,00613	0,00394	0,00469	0,00465	0,00515	0,00739	0,00451	0,00512
Mo	0,00698	0,00186	0,00270	0,00839	0,00610	0,00259	0,00262	0,00255	0,00176	0,00188	0,00655	0,00348	0,00623
Ag	0,00815	0,00597	0,01355	0,00908	0,01043	0,01000	0,00739	0,00843	0,00777	0,00723	0,00697	0,00490	0,00727
Cd	0,00524	0,00889	0,01116	0,00930	0,00873	0,00524	0,00684	0,00598	0,01202	0,00808	0,00411	0,01680	0,00669
Sb	0,00155	0,00135	0,00363	0,00104	0,00234	0,00087	0,00080	0,00022	0,00341	0,00316	0,00144	0,00133	0,00358
Ba	0,236	6,512	8,565	2,621	0,411	0,855	2,420	0,897	4,523	4,185	1,826	0,989	2,541
Tl	0,043	0,085	0,068	0,086	0,110	0,085	0,081	0,065	0,123	0,058	0,076	0,027	0,058
Pb	0,123	0,442	0,614	0,420	0,118	0,118	0,171	0,217	0,414	0,508	0,182	0,112	0,287
Th	0,188	0,026	0,023	0,156	0,165	0,059	0,076	0,063	0,011	0,042	0,167	0,136	0,121
U	0,04043	0,05191	0,07488	0,05176	0,06890	0,03538	0,04243	0,02995	0,05042	0,04821	0,03746	0,03970	0,06189

Tableau D.I Concentrations (ppm) des métaux dans les sédiments (suite).

	Échantillons												
Nom	**DST3B0**	**DST3B20**	**DST3C0**	**DST3C15**	**T3**	**DST2A0**	**DST2A20**	**DST2B0**	**DST2B20**	**DST2C0**	**DST2C20**	**T2**	**DST1A0**
Na	22,72	18,56	11,20	14,95	12,24	10,64	17,92	6,84	11,53	11,59	13,66	13,62	16,68
Mg	113,84	138,50	127,99	185,80	290,96	86,64	215,97	59,88	77,46	85,02	150,48	161,41	120,74
Al	779,15	648,03	839,21	1053,76	1073,76	757,50	1024,93	710,61	716,04	854,34	1175,06	778,24	797,46
Ca	99,45	186,63	160,75	242,39	289,32	181,72	365,93	53,67	39,52	83,61	120,27	244,46	229,82
S	448,20	296,13	69,12	195,78	2786,64	544,58	1144,57	29,88	142,03	66,58	167,96	1052,75	248,77
K	54,08	43,04	52,40	59,63	23,63	23,81	34,63	47,51	35,50	62,81	82,26	23,52	53,27
Cr	0,345	0,349	0,214	0,311	1,122	0,427	0,400	0,245	0,365	0,200	0,414	0,649	0,410
Mn	7,46	15,55	25,24	15,93	20,35	8,38	21,07	7,54	8,82	11,19	14,13	16,28	9,19
Fe	732,54	1060,03	503,65	637,50	3396,02	1195,03	1077,92	582,30	672,42	583,48	1367,65	2269,24	1140,48
Co	0,287	0,404	1,017	0,520	0,565	0,251	0,480	0,257	0,314	0,483	0,480	0,409	0,216
Ni	0,342	0,307	0,354	0,500	0,694	0,309	0,582	0,151	0,163	0,251	0,344	0,474	0,249
Cu	1,840	1,829	3,379	4,784	2,919	1,942	1,934	2,044	2,788	3,368	5,195	1,461	1,441
Ti	1,499	1,402	1,593	1,972	1,474	1,161	1,774	1,383	1,963	1,526	2,253	1,488	1,341
Zn	0,850	0,852	1,653	1,612	1,795	0,879	1,418	0,732	0,612	1,130	1,640	1,195	0,781
V	1,371	1,244	0,862	0,909	2,843	1,327	1,457	0,807	0,994	0,777	1,359	1,907	1,351
Sr	0,7045	0,8416	1,3852	1,4784	0,4188	0,5650	0,7167	1,0909	0,6419	1,5635	1,3993	0,5694	1,1883
As	0,00728	0,00188	0,00243	0,00279	0,00236	0,00200	0,00291	0,00794	0,00163	0,00340	0,00229	0,00159	0,00283
Se	0,00666	0,00459	0,00566	0,00873	0,01103	0,00401	0,01063	0,00635	0,00370	0,00691	0,00794	0,00873	0,00522
Mo	0,00307	0,00244	0,00223	0,00297	0,00802	0,00256	0,00525	0,00209	0,00266	0,00158	0,00273	0,00521	0,00281
Ag	0,00811	0,01072	0,00767	0,01305	0,00539	0,00640	0,02111	0,00947	0,00782	0,01008	0,01600	0,00586	0,00954
Cd	0,00494	0,00425	0,01055	0,00903	0,00668	0,00419	0,00600	0,00448	0,00317	0,00694	0,00932	0,00585	0,00248
Sb	0,00140	0,00105	0,00479	0,00384	0,00217	0,00055	0,00203	0,00036	0,00061	0,00093	0,00116	0,00235	0,00012
Ba	4,412	2,215	6,207	7,260	0,396	2,212	1,260	20,935	3,267	5,342	11,009	1,380	4,661
Tl	0,103	0,067	0,051	0,064	0,041	0,049	0,090	0,100	0,094	0,075	0,073	0,043	0,103
Pb	0,280	0,311	0,560	0,637	0,124	0,163	0,257	0,841	0,315	0,536	0,940	0,186	0,355
Th	0,023	0,041	0,014	0,057	0,230	0,078	0,078	0,019	0,047	0,014	0,083	0,128	0,066
U	0,03404	0,03690	0,06127	0,08545	0,04054	0,02707	0,03222	0,03377	0,03862	0,06633	0,08645	0,03319	0,02315

Tableau D.I Concentrations (ppm) des métaux dans les sédiments (suite).

	Échantillons												
Nom	**DST1A20**	**DST1B0**	**DST1B20**	**DST1C0**	**DST1C20**	**T1**	**GH1**	**GH2**	**GH3S2**	**GH3**	**GH3D**	**GH4**	**GH5**
Na	18,32	10,92	13,09	11,96	14,10	9,82	7,83	10,36	27,86	22,88	55,69	18,02	16,81
Mg	137,66	52,61	66,74	34,00	51,38	150,23	81,08	123,20	293,18	154,46	737,49	210,69	60,76
Al	745,40	761,01	620,15	776,08	656,64	698,76	781,03	830,66	1486,79	989,45	3841,84	632,67	733,69
Ca	196,55	41,49	57,66	46,79	53,43	208,09	141,86	159,05	726,45	244,64	5132,95	688,94	121,06
S	548,33	122,81	214,30	82,97	241,32	1301,97	1148,77	1249,54	750,08	750,91	9,46	216,81	867,78
K	21,32	48,84	24,80	38,29	22,35	27,31	11,44	14,49	52,63	29,66	137,08	56,32	11,44
Cr	0,344	0,372	0,335	0,231	0,306	0,691	0,806	0,833	0,766	0,702	0,714	0,591	1,013
Mn	9,82	1,79	2,11	1,14	1,91	11,51	15,27	14,16	50,69	18,77	467,12	37,76	11,02
Fe	924,87	739,81	753,55	558,24	732,50	2238,88	3420,96	3127,02	3890,07	3216,42	875,43	2498,90	6561,86
Co	0,229	0,067	0,092	0,052	0,081	0,302	0,494	0,542	1,001	0,577	3,063	0,993	0,355
Ni	0,328	0,123	0,177	0,097	0,138	0,386	0,453	0,551	0,742	0,492	0,389	0,410	0,307
Cu	1,178	1,536	1,476	1,512	1,674	1,671	2,868	1,794	3,623	2,078	2,706	1,926	1,657
Ti	1,170	1,302	1,036	0,993	1,333	1,595	2,378	2,641	3,259	2,660	5,745	1,878	1,655
Zn	0,918	0,411	0,408	0,320	0,496	1,058	1,245	1,402	3,102	1,632	9,776	1,405	0,772
V	1,498	1,092	1,223	0,658	0,987	2,106	7,924	6,289	5,993	5,458	6,048	4,254	5,785
Sr	0,5124	0,7242	0,6399	0,7932	0,5682	0,4130	0,1625	0,2348	3,2068	0,9406	32,851	3,8119	0,6579
As	0,00331	0,00190	0,00150	0,00368	0,00173	0,00175	0,00508	0,00367	0,00875	0,00405	0,01648	0,00388	0,00414
Se	0,00557	0,00422	0,00370	0,00407	0,00422	0,00774	0,01051	0,00907	0,02277	0,00919	0,02697	0,00840	0,00682
Mo	0,00352	0,00275	0,00229	0,00239	0,00258	0,00495	0,01258	0,01519	0,01136	0,00911	0,00841	0,01085	0,01188
Ag	0,00905	0,00700	0,00745	0,00968	0,00706	0,00509	0,00646	0,00535	0,01342	0,00900	0,03558	0,00599	0,00621
Cd	0,00306	0,00144	0,00208	0,00237	0,00218	0,00330	0,00524	0,00686	0,01094	0,00743	0,12505	0,00716	0,00420
Sb	0,00053	0,00021	0,00029	0,00125	0,00079	0,00190	0,01155	0,00383	0,00175	0,00132	0,00523	0,00169	0,00367
Ba	1,423	3,938	1,810	4,420	1,553	1,802	0,566	0,662	2,306	1,871	80,717	2,375	1,244
Tl	0,079	0,078	0,070	0,095	0,099	0,045	0,016	0,065	0,079	0,081	0,004	0,088	0,031
Pb	0,197	0,256	0,163	0,368	0,164	0,170	0,182	0,237	1,345	0,398	5,780	1,402	0,210
Th	0,076	0,039	0,057	0,035	0,054	0,129	0,215	0,222	0,166	0,189	0,013	0,146	0,228
U	0,02382	0,01900	0,01743	0,01867	0,02272	0,02813	0,04147	0,04470	0,10679	0,04539	0,14576	0,04212	0,02811

Tableau D. II Concentrations (mg/L) dans les échantillons de sédiments lessivés par l'eau Milli-Q (terrils miniers, géologie locale).

Nom	SG1	DFS1	DfS2	WS2	T1S	T2S	T3S1	T3S2	T4S1	T4S2
Na	3,54	1,76	1,13	23,09	2,47	1,99	1,05	2,48	4,87	71,52
Mg	8,29	1,15	0,611	99,64	1,99	4,69	2,30	0,262	48,65	187,61
Al	26,85	7,13	12,59	1133,49	1,72	19,52	31,74	0,670	195,88	1025,55
Ca	7,28	5,22	2,04	190,37	7,18	5,07	2,37	0,855	328,03	168,31
S	20,54	1,34	1,14	969,52	18,44	5,69	1,74	11,42	861,32	3932,61
K	8,97	1,88	2,46	26,80	10,51	4,26	7,39	0,78	0,64	0,58
Cr	0,026	0,001	0,002	1,889	0,003	0,029	0,041	0,004	0,029	1,460
Mn	0,36	0,40	0,64	17,83	0,23	0,19	0,84	0,033	9,86	4,42
Fe	97,66	2,27	4,43	2915,16	1,23	26,39	55,48	1,28	8,53	2264,11
Co	0,017	0,004	0,012	0,422	0,007	0,005	0,020	0,001	0,286	0,166
Ni	0,018	0,001	0,002	0,467	0,005	0,012	0,019	0,002	0,295	0,317
Cu	0,042	0,005	0,006	3,643	0,014	0,030	0,048	0,003	0,404	1,430
Ti	0,347	0,128	0,259	5,432	0,248	5,551	3,264	2,045	0,030	2,624
Zn	0,053	0,014	0,007	1,096	0,013	0,033	0,040	0,016	0,749	1,389
V	0,107	0,004	0,007	2,979	0,004	0,047	0,052	0,004	0,002	1,127
Sr	0,1323	0,0721	0,0352	0,8091	0,0899	0,0721	0,0376	0,0047	0,2868	1,2381
As	0,04743	0,00139	0,00177	0,00839	0,00246	0,07926	0,16855	0,00542	0,00439	3,13996
Se	0,01624	0,00059	0,00006	0,02663	0,00516	0,03684	0,00842	0,00361	0,02517	0,32199
Mo	0,00552	0,00005	0,00005	0,01105	0,00014	0,00376	0,00230	0,00090	0,00007	0,00433
Ag	0,00010	0,00005	0,00007	0,05012	0,00005	0,00018	0,00013	0,00005	0,00005	0,00005
Cd	0,00056	0,00031	0,00008	0,00753	0,00025	0,00024	0,00042	0,00017	0,00449	0,00166
Sb	0,00121	0,00027	0,00033	0,00570	0,00036	0,04507	0,03146	0,01257	0,00011	0,00168
Ba	0,123	0,042	0,111	0,766	0,470	0,301	0,994	0,040	0,037	0,159
Tl	0,002	0,0003	0,0003	0,078	0,010	0,003	0,004	0,001	0,018	0,074
Pb	0,048	0,0024	0,0050	0,766	0,005	0,078	0,430	0,008	0,005	0,029
Th	0,014	0,0001	0,0006	0,416	0,000	0,010	0,012	0,006	0,002	0,186
U	0,00004	0,00028	0,00046	0,23186	0,00004	0,00560	0,00748	0,00449	0,01364	0,03128

Tableau D. III Concentration (mg/L) corrigées des métaux dans la phase dissoute de l'eau.

	Échantillons										
	WS1 - FPGN	**CW1**	**CW2**	**CW3**	**CW4**	**CW5**	**CW6**	**CW7**	**CW8**	**CW9**	**CW10**
Na	1,6828	15,43	16,48	17,47	17,13	16,22	16,07	13,50	13,51	13,17	13,48
Mg	1,3771	162,56	157,60	159,40	144,44	136,46	138,47	67,83	68,57	65,16	63,96
Al	0,0014	171,68	166,23	143,29	101,57	126,85	128,51	92,54	85,34	87,45	73,40
Ca	5,85	296,01	304,05	327,64	310,53	293,63	289,37	139,71	136,29	128,07	125,36
S	1,80	1076,17	1041,77	1072,28	915,92	948,19	907,96	476,52	480,34	446,56	410,70
K	0,81	6,19	5,71	6,04	7,46	5,84	5,29	2,93	3,01	2,88	2,63
Cr	0,0001	0,0308	0,0277	0,0259	0,0205	0,0280	0,0279	0,0173	0,0167	0,0163	0,0157
Mn	0,0000	35,23	33,94	32,33	28,82	26,53	25,99	11,65	11,59	11,00	10,28
Fe	0,0019	117,00	88,01	129,70	156,28	131,17	116,18	33,06	31,37	26,76	23,44
Co	MDL	0,535	0,504	0,374	0,257	0,281	0,287	0,223	0,221	0,212	0,197
Ni	MDL	0,536	0,517	0,422	0,288	0,327	0,323	0,212	0,211	0,199	0,184
Cu	MDL	0,247	0,214	0,137	0,073	0,102	0,114	0,098	0,093	0,101	0,088
Zn	MDL	1,128	1,084	1,044	0,873	0,974	0,956	0,564	0,552	0,527	0,491
V	0,0014	0,0204	0,0033	0,0093	0,0107	0,0059	0,0036	0,0009	0,0008	0,0005	0,0005
Sr	0,024	0,477	0,443	0,530	0,601	0,564	0,560	0,334	0,324	0,315	0,314
As	0,0003	0,0022	0,0011	0,0015	0,0013	0,0016	0,0016	0,0007	0,0006	0,0005	0,0005
Se	0,0001	0,0039	0,0030	0,0024	0,0018	0,0077	0,0078	0,0169	0,0174	0,0152	0,0121
Cd	0,0000	0,0071	0,0068	0,0040	0,0023	0,0026	0,0027	0,0020	0,0020	0,0019	0,0018
Sb	0,00001	MDL	MDL	MDL	MDL	MDL	MDL	MDL	MDL	MDL	MDL
Ba	0,0002	0,0032	0,0025	0,0023	0,0025	0,0023	0,0032	0,0074	0,0067	0,0069	0,0068
Tl	MDL	0,0028	0,0035	0,0022	0,0024	0,0026	0,0028	0,0012	0,0012	0,0013	0,0016
Pb	0,00001	0,00067	0,00021	0,00029	0,00022	0,00036	0,00065	0,00048	0,00036	0,00038	0,00037
Th	MDL	0,0017	0,0021	0,0017	0,0013	0,0021	0,0024	0,0018	0,0017	0,0015	0,0014
U	MDL	0,0074	0,0062	0,0044	0,0030	0,0034	0,0035	0,0025	0,0024	0,0025	0,0024

Tableau D.III Concentration (mg/L) corrigées des métaux dans la phase dissoute de l'eau (suite).

	Échantillons										
	TW5	**TW4**	**TW3**	**TW2**	**TW1**	**GH1**	**GH2**	**GH3**	**GH4**	**GH5**	**GH3D**
Na	12,90	11,50	11,73	11,79	12,05	4,96	5,57	3,90	3,00	4,41	2,77
Mg	61,98	50,29	49,57	51,01	46,06	11,25	13,41	4,81	1,87	9,07	1,78
Al	75,12	76,53	72,90	73,39	44,38	33,49	35,06	4,01	0,07	22,11	MDL
Ca	119,29	99,20	100,87	101,19	91,56	23,51	26,98	24,55	9,75	21,78	11,07
S	410,84	358,87	360,50	359,61	283,83	223,80	218,54	43,00	10,83	128,76	3,74
K	2,62	2,13	1,64	1,58	2,54	2,70	2,75	0,998	1,48	1,98	0,523
Cr	0,0146	0,0110	0,0162	0,0165	0,0090	0,0354	0,0328	0,0003	0,0001	0,0198	0,0001
Mn	9,84	7,32	7,61	7,75	5,86	1,69	1,91	1,22	0,119	1,25	0,0069
Fe	22,42	22,58	24,75	22,59	25,13	70,79	67,07	0,471	0,107	37,82	0,0501
Co	0,189	0,161	0,164	0,163	0,116	0,078	0,079	0,024	0,0024	0,046	0,00017
Ni	0,175	0,150	0,155	0,158	0,111	0,083	0,081	0,014	0,0015	0,051	0,00013
Cu	0,083	0,039	0,035	0,033	0,018	0,067	0,061	0,0019	MDL	0,035	MDL
Zn	0,456	0,394	0,407	0,403	0,271	0,128	0,131	0,032	0,00058	0,085	0,00006
V	0,0004	0,0020	0,0027	0,0025	0,0024	0,0442	0,0394	0,0001	0,00030	0,0220	0,00069
Sr	0,297	0,284	0,280	0,282	0,271	0,081	0,091	0,093	0,041	0,076	0,041
As	0,0004	0,0010	0,0007	0,0007	0,0012	0,0706	0,0616	0,0001	0,0001	0,0309	0,0002
Se	0,0120	0,0042	0,0036	0,0032	0,0036	0,0037	0,0036	0,0003	0,0001	0,0022	MDL
Cd	0,0017	0,0012	0,0013	0,0014	0,0010	0,0012	0,0012	0,0002	0,00002	0,0007	MDL
Sb	MDL	MDL	MDL	MDL	MDL	0,0002	0,0001	MDL	MDL	MDL	MDL
Ba	0,0060	0,0136	0,0071	0,0064	0,0077	0,0119	0,0120	0,0079	0,0046	0,0109	0,0025
Tl	0,0015	0,0019	0,0022	0,0024	0,0020	0,0121	0,0112	0,0011	0,0002	0,0061	MDL
Pb	0,00047	0,00130	0,00030	0,00045	0,00034	0,01210	0,01131	0,00011	0,00001	0,00598	0,00006
Th	0,0012	0,0006	0,0008	0,0008	0,0003	0,0066	0,0061	MDL	MDL	0,0033	MDL
U	0,0022	0,0013	0,0017	0,0017	0,0010	0,0019	0,0018	0,00013	0,00001	0,00104	MDL

ANNEXE E

MATRICES DE CORRÉLATION

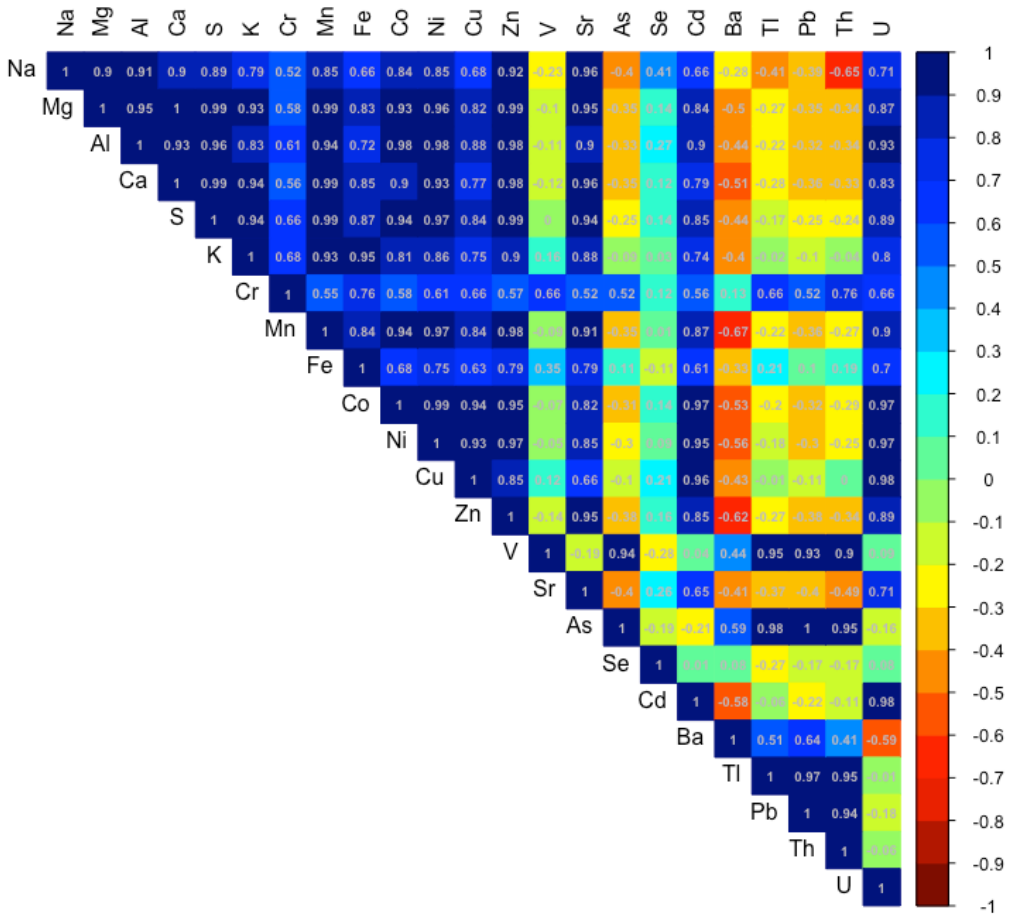

Figure E. I Matrice de corrélation des métaux dans la phase dissoute de l'eau. n=21.

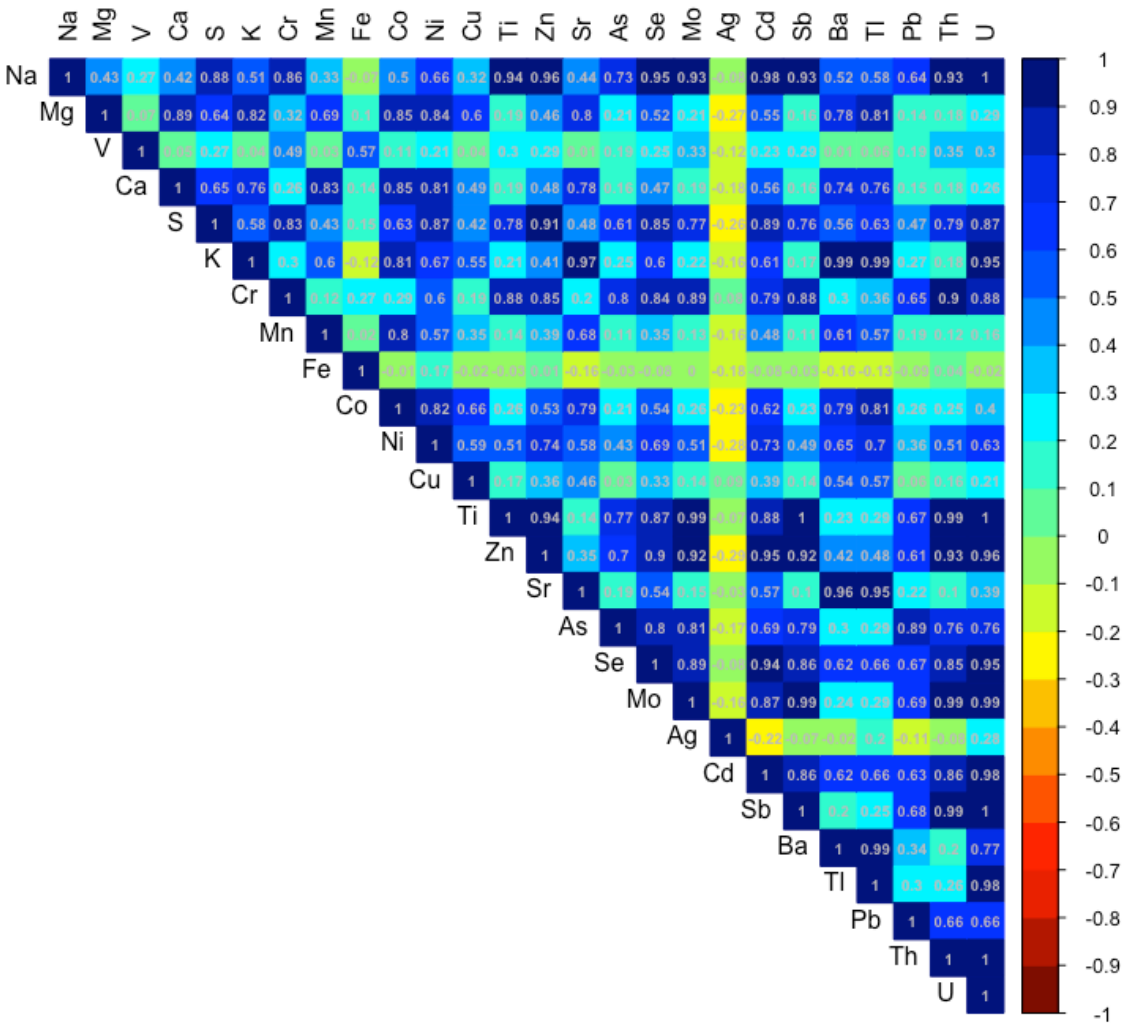

Figure E. II Matrice de corrélation des facteurs d'enrichissement de tous les métaux analysés dans les sédiments. n=62

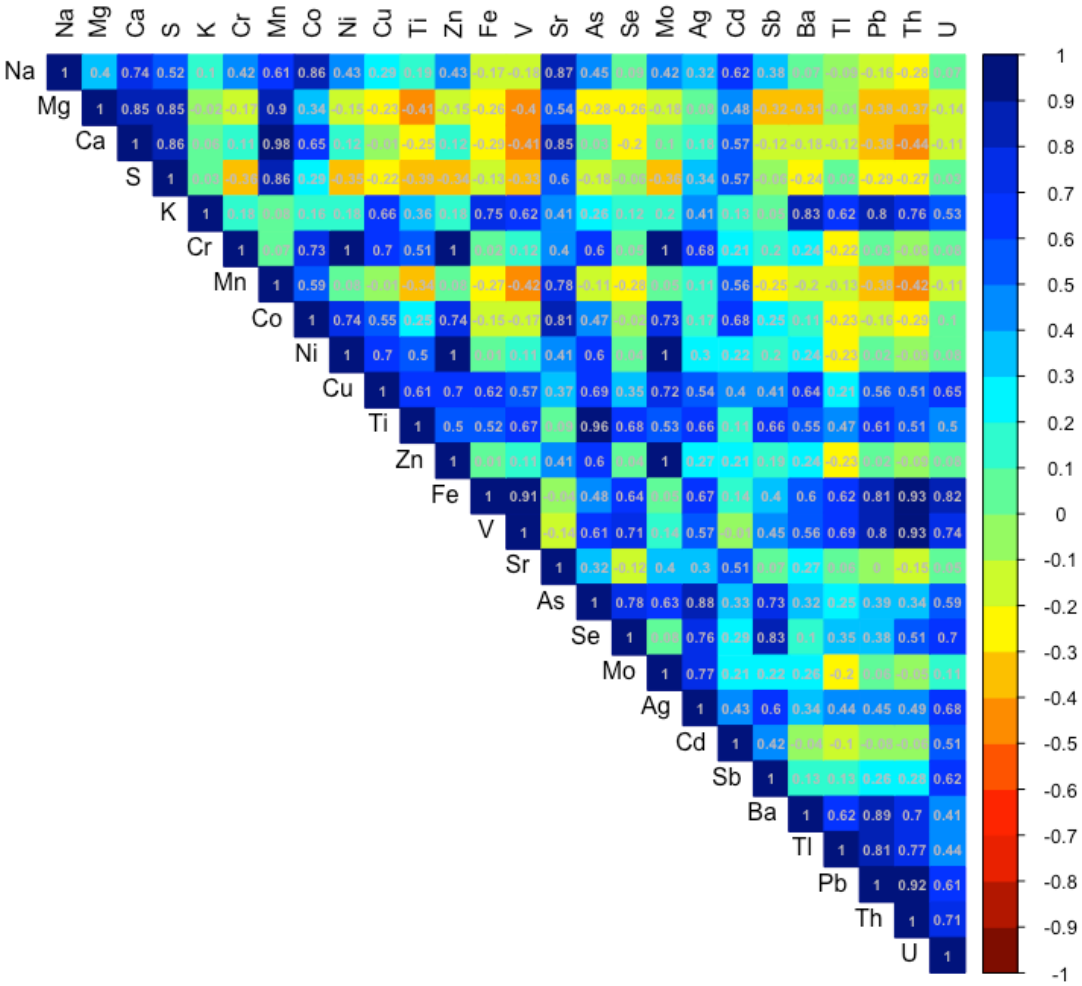

Figure E. III Matrice de corrélation des facteurs d'enrichissement de tous les métaux analysés pour les matières en suspension. n=21

ANNEXE F

GRAPHIQUES DES FACTEURS D'ENRICHISSEMENT (EF) POUR LES SÉDIMENTS ET LES PARTICULES EN SUSPENSION

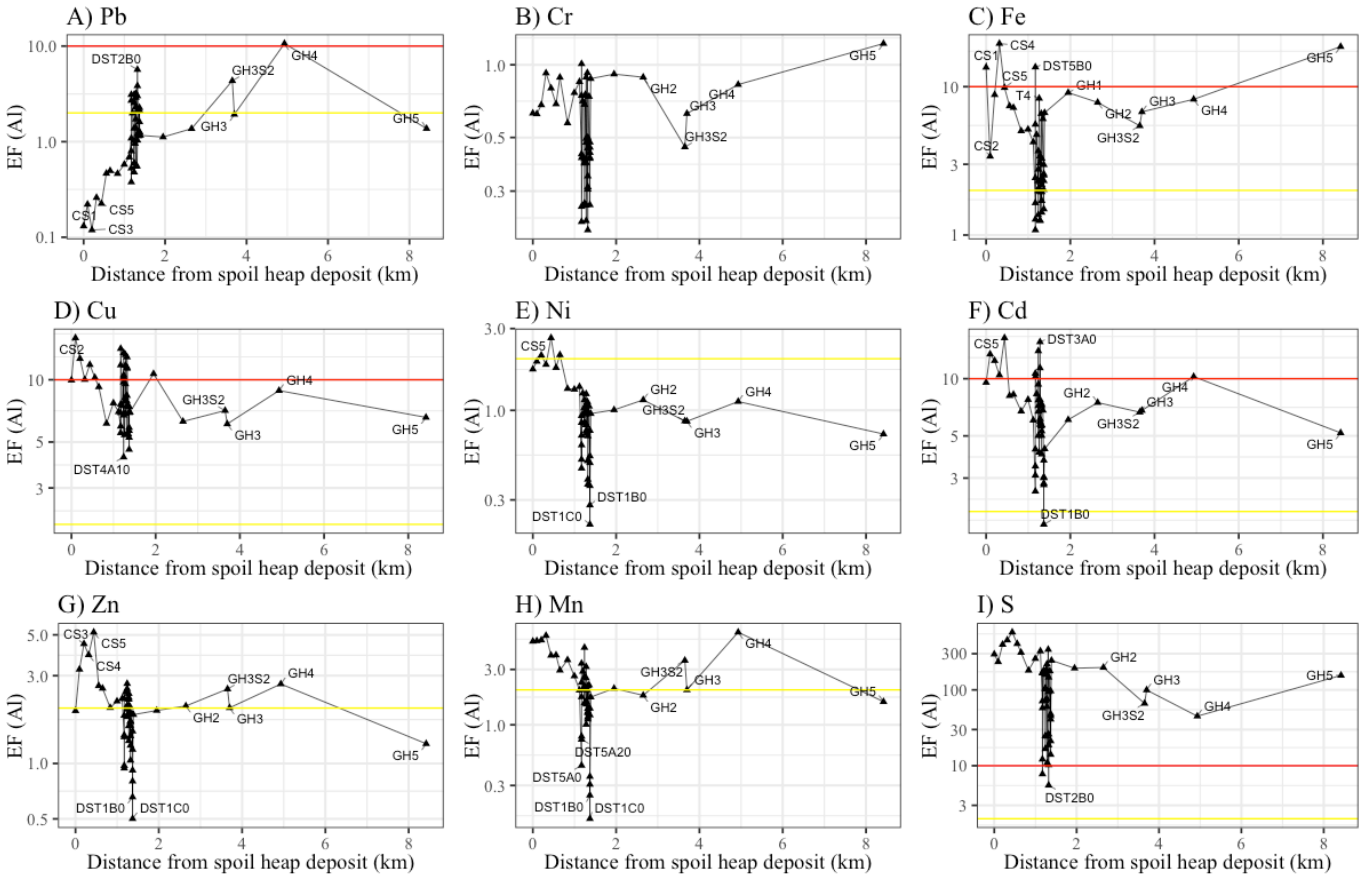

Figure F. I Facteurs d'enrichissement (EF) dans les sédiments en fonction de la distance du terril minier (km). L'axe y est en $\log_{10}$.

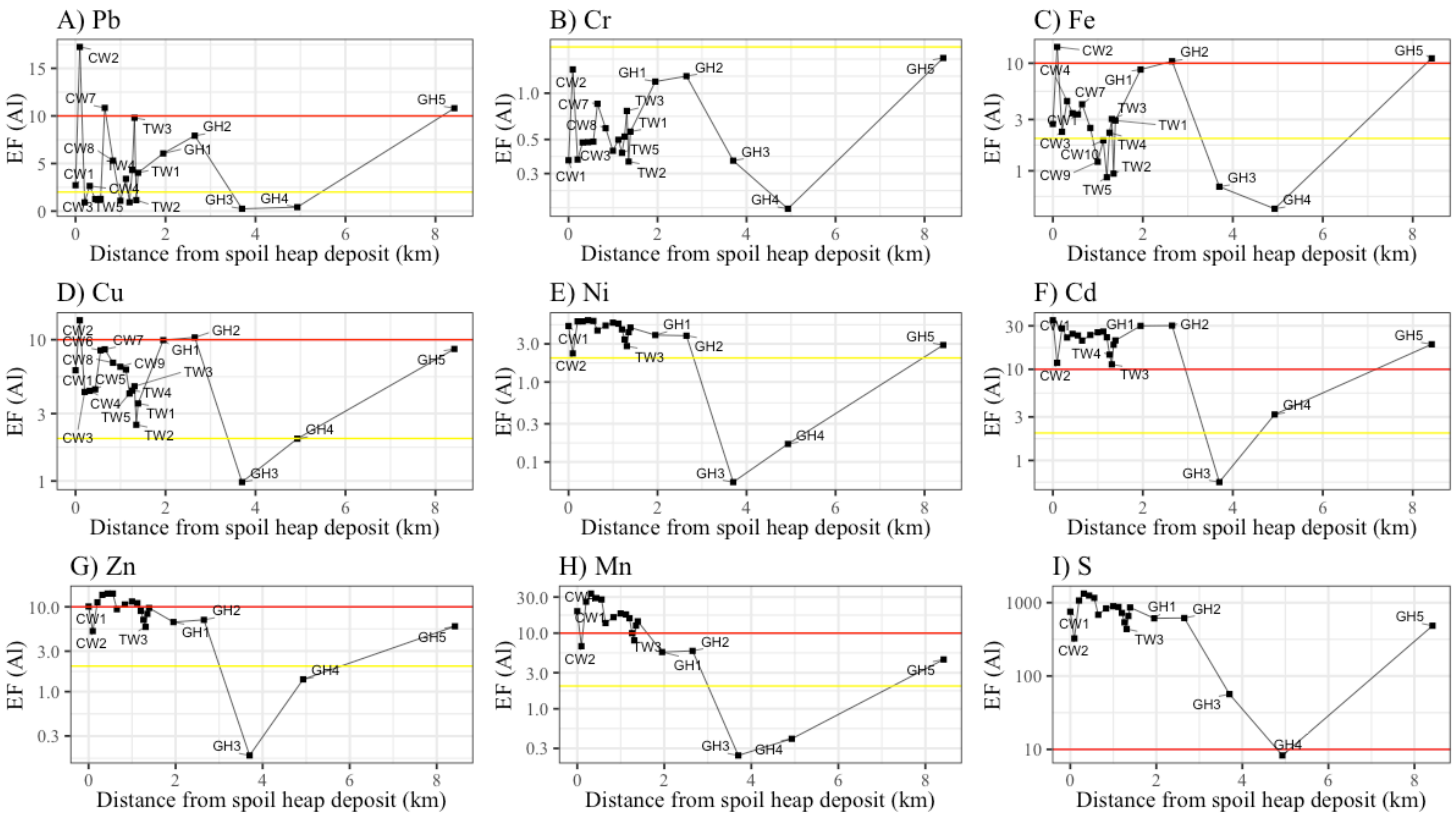

Figure F. II Facteurs d'enrichissement (EF) des particules en suspension en fonction de la distance du terril minier (km). L'axe des y est en $\log_{10}$ pour tous sauf A).

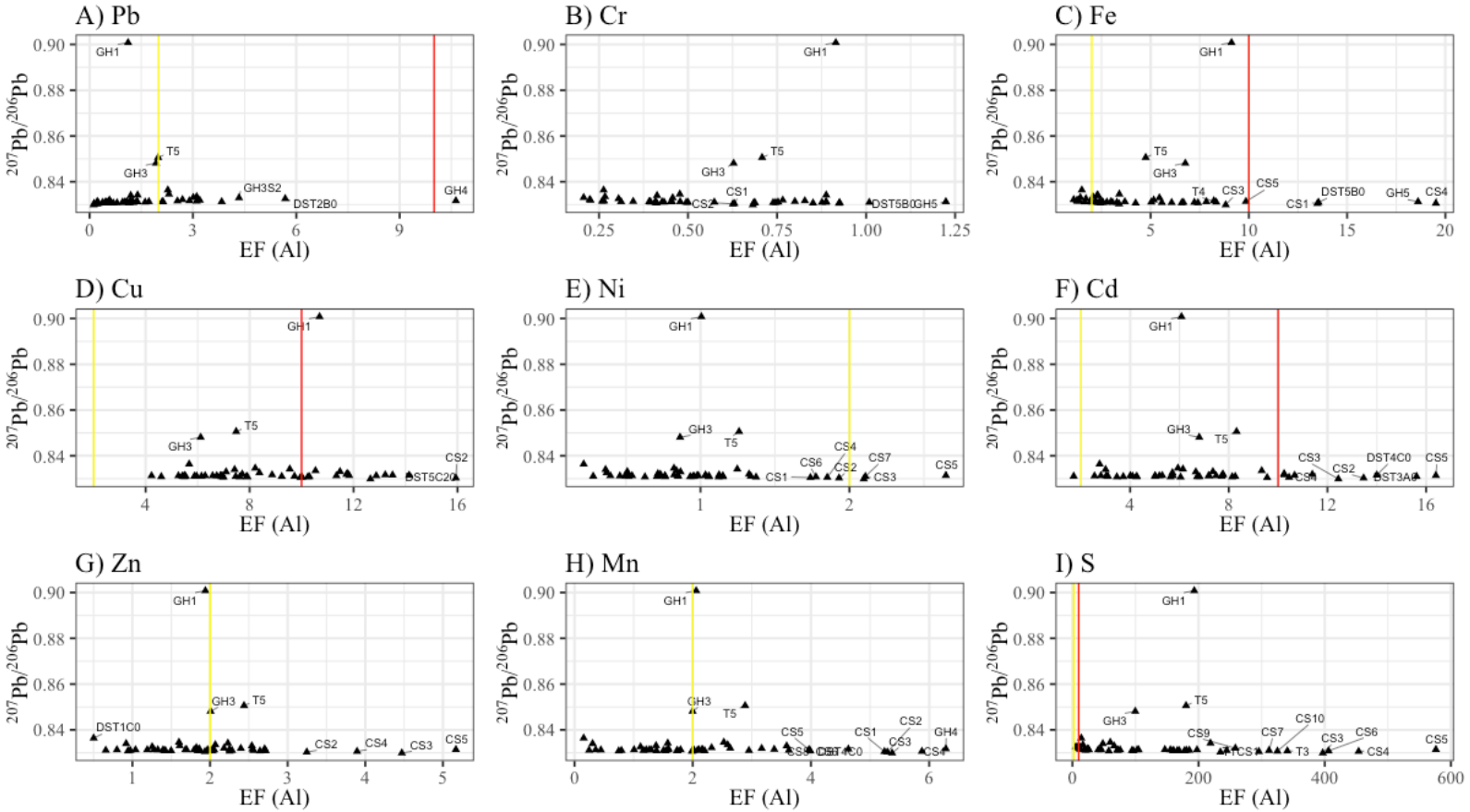

Figure F. III Rapports isotopiques $^{207}Pb/^{206}Pb$ en fonction des EF dans les sédiments.

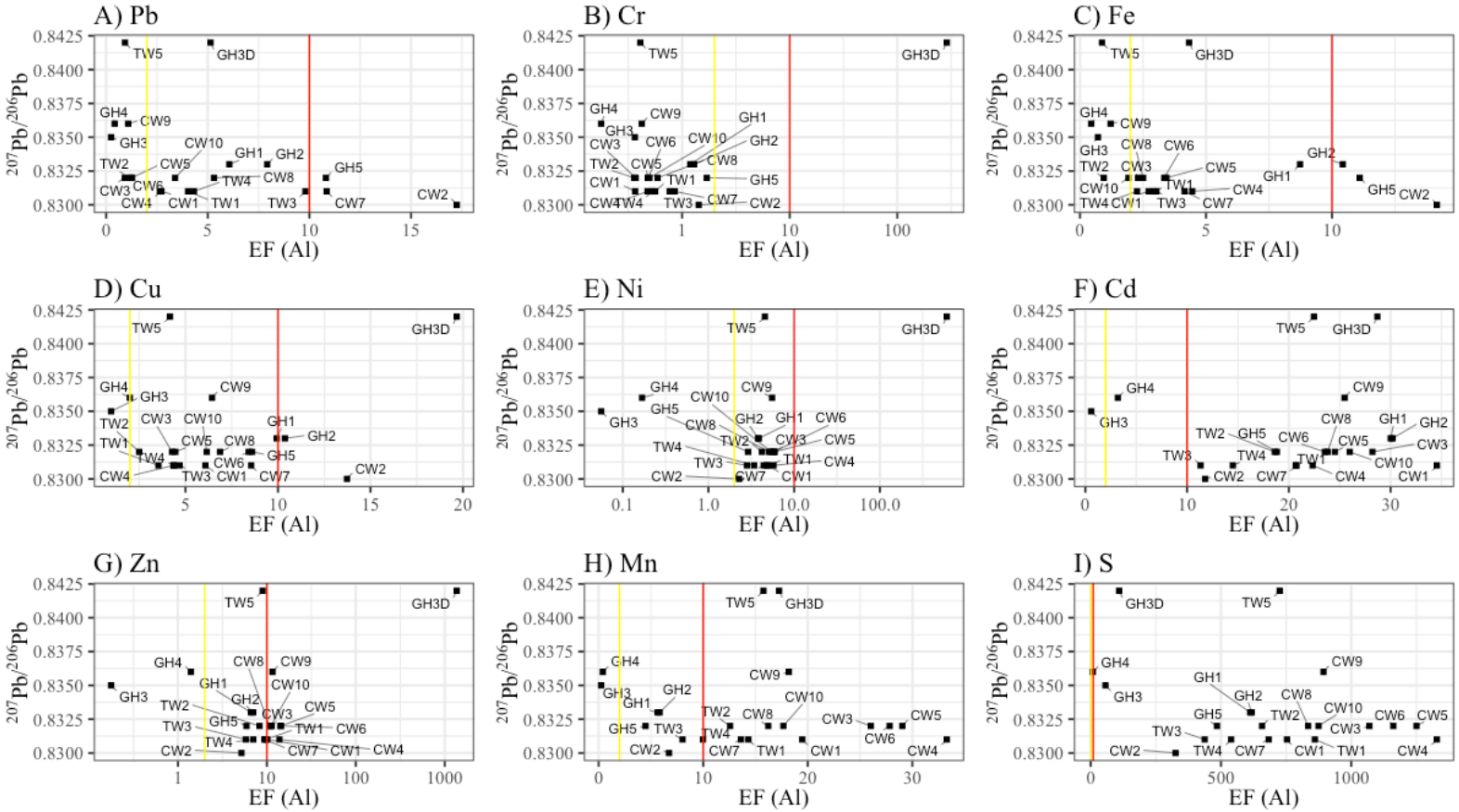

Figure F. IV Rapports isotopiques $^{207}Pb/^{206}Pb$ en fonction des EF dans les particules en suspension.

ANNEXE G

BASE DE DONNÉES DES VALEURS DES FACTEURS D'ENRICHISSEMENT (EF) POUR LES SÉDIMENTS ET LES PARTICULES EN SUSPENSION

Les chiffres en rouge-gras représentent des facteurs d'enrichissement (EF) plus grands que 10 (très enrichis). Les chiffres en brun-gras représentent des facteurs d'enrichissement (EF) entre 2 et 10 (modérément enrichi).

Tableau G. I Facteurs d'enrichissements dans les sédiments mis en solution par de l'HBr.

Échantillons	Na	Mg	V	Ca	S	K	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Ti	Zn	Sr	As	Se	Mo	Ag	Cd	Sb	Ba	Tl	Pb	Th	U
CW1	0,02	1,84	2,14	2,54	295,6	0,10	0,63	5,24	13,49	3,92	1,74	10,0	0,03	1,93	0,08	0,00	4,4	0,46	7,4	9,6	0,24	0,01	1,2	0,13	1,38	1,70
CW2	0,03	2,09	1,36	2,36	234,5	0,17	0,63	5,29	3,39	4,93	1,93	15,9	0,01	3,25	0,07	0,00	3,9	0,40	14,8	13,5	0,35	0,01	5,7	0,22	1,03	1,33
CW3	0,01	1,91	2,08	3,43	396,9	0,05	0,68	5,37	8,82	5,28	2,10	12,6	0,01	4,47	0,04	0,01	4,0	0,86	6,7	12,4	0,39	0,01	0,24	0,12	1,93	1,71
CW4	0,01	1,97	2,36	5,77	453,7	0,05	0,92	5,88	19,52	4,72	1,85	10,0	0,04	3,89	0,11	0,00	4,3	0,81	14,6	10,4	0,31	0,03	0,55	0,26	1,61	1,26
CW5	0,02	1,59	2,22	3,92	576,1	0,06	0,80	3,97	9,85	5,69	2,65	11,8	0,02	5,17	0,05	0,03	4,3	0,71	6,4	16,4	0,27	0,01	0,21	0,23	1,77	1,36
CW6	0,02	1,92	1,60	4,96	406,0	0,12	0,69	3,99	7,41	3,96	1,77	10,2	0,03	2,64	0,09	0,03	4,6	0,54	14,0	8,1	0,46	0,02	1,15	0,47	1,50	1,35
CW7	0,02	1,63	1,88	1,25	311,6	0,08	0,89	2,95	7,22	4,19	2,11	9,2	0,03	2,56	0,06	0,03	5,9	0,56	15,0	8,3	0,28	0,02	2,1	0,50	1,49	1,39
CW8	0,02	0,97	1,47	1,00	180,8	0,05	0,57	3,63	5,03	5,57	1,34	6,1	0,04	2,01	0,07	0,02	4,0	0,49	11,9	6,7	0,21	0,02	2,5	0,46	1,23	1,30
CW9	0,03	1,47	1,59	1,59	258,3	0,09	0,77	2,63	5,16	3,49	1,33	7,7	0,04	2,18	0,09	0,03	5,7	0,43	11,3	7,8	0,42	0,05	3,7	0,58	1,44	1,38
CW10	0,02	1,56	1,63	1,72	324,9	0,07	0,85	1,99	4,23	2,97	1,37	7,0	0,04	2,25	0,08	0,03	11,3	0,42	8,5	6,0	0,42	0,07	1,8	0,69	1,70	1,44
DST5A0	0,05	0,43	1,29	0,22	71,2	0,09	0,43	0,45	1,65	0,76	0,46	6,0	0,03	1,39	0,13	0,12	6,6	0,29	20,2	2,6	0,29	0,20	4,1	1,09	0,34	1,08
DST5A20	0,08	0,65	1,51	0,45	57,7	0,19	0,41	0,75	2,43	0,99	0,63	7,6	0,03	0,94	0,23	0,03	5,4	0,29	13,4	3,5	0,11	0,15	10,9	0,80	0,49	0,95
DST5B0	0,03	0,42	1,84	0,49	166,5	0,07	1,01	0,79	13,54	1,06	0,52	5,5	0,03	0,97	0,10	0,06	9,8	0,49	15,7	3,1	0,30	0,06	0,8	0,38	1,24	0,95
DST5B20	0,02	0,98	2,13	0,83	169,4	0,10	0,75	1,74	5,57	2,14	0,93	6,9	0,05	1,43	0,09	0,05	6,8	0,46	11,2	4,3	0,28	0,03	3,5	0,53	1,31	1,09
DST5C0	0,02	0,76	0,94	0,50	7,8	0,23	0,22	2,32	1,08	3,83	0,71	11,8	0,04	1,82	0,34	0,04	5,0	0,17	11,7	10,2	0,35	1,07	9,8	2,70	0,25	1,99
DST5C20	0,03	0,93	0,91	0,63	12,2	0,31	0,26	3,38	1,28	5,34	0,85	14,1	0,05	2,25	0,33	0,04	8,0	0,21	22,0	10,7	0,78	1,17	6,5	3,11	0,19	2,38
TW5	0,11	1,42	2,03	1,59	180,1	0,21	0,71	2,89	4,75	3,39	1,26	7,5	0,08	2,44	0,36	0,03	6,1	0,61	13,8	8,3	0,21	0,34	7,7	1,99	1,20	1,54
DST4A0	0,05	1,12	1,22	0,77	160,6	0,09	0,68	1,54	2,32	2,45	1,15	10,3	0,03	2,72	0,09	0,04	6,9	0,38	13,7	6,7	0,41	0,05	8,5	0,48	1,09	1,77
DST4A10	0,07	1,14	1,12	1,00	102,5	0,08	0,41	2,10	1,99	2,24	0,98	4,2	0,03	1,97	0,22	0,05	5,9	0,20	16,2	5,0	0,19	0,12	8,1	0,60	0,49	1,13
DST4B0	0,05	1,11	1,32	0,93	72,1	0,11	0,39	2,08	2,77	2,99	0,85	9,7	0,07	2,00	0,30	0,04	4,4	0,24	14,1	7,7	0,20	0,39	9,2	1,02	0,73	1,59
DST4B10	0,09	1,52	1,38	1,33	104,9	0,15	0,39	2,16	3,69	2,84	1,03	6,7	0,04	1,80	0,33	0,00	5,7	0,25	17,2	7,2	ND	0,15	7,8	1,38	0,65	1,20
DST4C0	0,04	1,05	1,07	0,81	24,8	0,22	0,26	4,63	1,37	7,07	1,03	13,5	0,05	2,55	0,39	0,03	5,4	0,17	15,4	14,0	0,89	0,76	14,3	2,55	0,11	1,96
DST4C20	0,07	1,26	1,14	0,89	16,7	0,19	0,27	2,59	2,06	3,58	0,84	10,5	0,05	2,07	0,45	0,04	6,0	0,18	14,2	9,3	0,82	0,69	6,7	3,11	0,41	1,86
TW4	0,07	1,01	2,04	0,93	185,3	0,14	0,75	2,02	8,34	2,41	1,06	5,4	0,06	1,85	0,21	0,11	7,4	0,53	11,8	4,1	0,32	0,26	7,6	0,96	1,43	1,24
DST3A0	0,01	0,76	1,31	0,77	159,2	0,06	0,50	1,50	3,06	2,25	0,95	7,9	0,03	2,28	0,07	0,03	4,2	0,26	7,7	15,6	0,28	0,13	2,5	0,55	1,08	1,23
DST3A20	0,05	1,28	1,47	1,07	218,8	0,09	0,89	1,58	2,28	2,58	1,25	9,5	0,05	2,23	0,11	0,00	4,7	0,47	11,3	6,1	0,74	0,33	5,3	1,39	0,95	1,89
DST3B0	0,10	0,80	1,48	0,41	75,5	0,24	0,39	1,01	1,96	1,74	0,76	6,9	0,06	1,33	0,23	0,16	7,7	0,29	16,0	5,7	0,37	0,74	12,0	1,72	0,23	1,32
DST3B20	0,10	1,16	1,61	0,91	60,0	0,23	0,48	2,53	3,40	2,94	0,82	8,2	0,06	1,60	0,33	0,05	6,4	0,28	25,4	5,9	0,33	0,44	9,3	2,30	0,49	1,72
DST3C0	0,04	0,83	0,86	0,61	10,8	0,22	0,23	3,17	1,25	5,71	0,73	11,7	0,06	2,40	0,42	0,05	6,1	0,20	14,1	11,4	1,16	0,96	5,5	3,20	0,13	2,20
DST3C15	0,05	0,96	0,72	0,73	24,4	0,20	0,26	1,59	1,26	2,33	0,82	13,2	0,06	1,86	0,36	0,04	7,5	0,21	19,1	7,8	0,74	0,89	5,5	2,90	0,42	2,45

Tableau G.I Facteurs d'enrichissements dans les sédiments mis en solution par de l'HBr (suite).

Échantillons	Na	Mg	V	Ca	S	K	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Ti	Zn	Sr	As	Se	Mo	Ag	Cd	Sb	Ba	Tl	Pb	Th	U
TW3	0,04	1,48	2,23	0,86	340,7	0,08	0,93	1,99	6,58	2,48	1,12	7,9	0,04	2,03	0,10	0,04	9,3	0,55	7,7	5,6	0,41	0,05	3,4	0,55	1,67	1,14
DST2A0	0,05	0,62	1,47	0,76	94,4	0,11	0,50	1,16	3,28	1,56	0,71	7,5	0,05	1,41	0,19	0,04	4,8	0,25	13,0	5,0	0,15	0,38	5,8	1,04	0,80	1,08
DST2A20	0,06	1,15	1,20	1,13	146,6	0,12	0,35	2,16	2,19	2,21	0,99	5,5	0,05	1,68	0,18	0,05	9,4	0,38	31,7	5,3	0,40	0,16	8,0	1,20	0,59	0,95
DST2B0	0,03	0,46	0,96	0,24	5,5	0,23	0,31	1,12	1,71	1,71	0,37	8,4	0,06	1,25	0,39	0,19	8,1	0,22	20,5	5,7	0,10	3,82	12,7	5,68	0,20	1,43
DST2B20	0,05	0,59	1,17	0,18	26,0	0,17	0,45	1,30	1,95	2,07	0,40	11,3	0,08	1,04	0,23	0,04	4,7	0,27	16,8	4,0	0,17	0,59	11,9	2,11	0,51	1,63
DST2C0	0,05	0,54	0,76	0,31	10,2	0,26	0,21	1,38	1,42	2,67	0,51	11,5	0,05	1,61	0,47	0,07	7,3	0,14	18,1	7,4	0,22	0,81	7,9	3,01	0,13	2,34
DST2C20	0,04	0,70	0,97	0,33	18,8	0,25	0,31	1,27	2,42	1,92	0,51	12,9	0,06	1,70	0,30	0,03	6,1	0,17	20,9	7,2	0,20	1,22	5,6	3,04	0,55	2,22
TW2	0,06	1,13	2,06	1,00	177,6	0,11	0,74	2,20	6,07	2,47	1,06	5,5	0,06	1,87	0,19	0,03	10,2	0,50	11,6	6,8	0,61	0,23	5,0	1,15	1,28	1,29
DST1A0	0,07	0,83	1,42	0,92	41,0	0,23	0,46	1,21	2,98	1,28	0,54	5,3	0,05	1,19	0,38	0,06	5,9	0,26	18,4	2,8	0,03	0,76	11,7	2,13	0,65	0,88
DST1A20	0,08	1,01	1,69	0,84	96,6	0,10	0,41	1,39	2,58	1,45	0,76	4,6	0,05	1,50	0,18	0,08	6,8	0,35	18,7	3,7	0,14	0,25	9,6	1,27	0,79	0,96
DST1B0	0,05	0,38	1,21	0,17	21,2	0,23	0,43	0,25	2,02	0,42	0,28	5,9	0,05	0,66	0,24	0,04	5,0	0,27	14,2	1,7	ND	0,67	9,3	1,61	0,39	0,75
DST1B20	0,07	0,59	1,66	0,30	45,4	0,14	0,48	0,36	2,53	0,70	0,49	6,9	0,05	0,80	0,26	0,04	5,4	0,27	18,5	3,0	0,09	0,38	10,2	1,26	0,71	0,85
DST1C0	0,05	0,24	0,71	0,19	14,0	0,17	0,26	0,16	1,50	0,32	0,22	5,7	0,04	0,50	0,26	0,08	4,8	0,23	19,2	2,8	0,33	0,74	11,1	2,27	0,35	0,73
DST1C20	0,07	0,43	1,26	0,26	48,2	0,12	0,41	0,31	2,32	0,58	0,36	7,4	0,06	0,92	0,22	0,04	5,8	0,29	16,5	3,0	0,25	0,31	13,7	1,20	0,63	1,04
TW1	0,05	1,17	2,53	0,95	244,6	0,14	0,88	1,73	6,67	2,04	0,96	7,0	0,07	1,84	0,15	0,04	10,0	0,52	11,2	4,3	0,55	0,33	5,8	1,16	1,43	1,22
GH1	0,03	0,57	8,53	0,58	193,1	0,05	0,91	2,06	9,11	2,98	1,01	10,7	0,09	1,94	0,05	0,11	12,2	1,19	12,7	6,1	3,01	0,09	1,9	1,12	2,14	1,60
GH2	0,04	0,81	6,36	0,61	197,5	0,06	0,89	1,79	7,83	3,07	1,15	6,3	0,09	2,05	0,07	0,07	9,9	1,36	9,9	7,5	0,94	0,10	7,1	1,37	2,08	1,62
GH3S2	0,06	1,07	3,39	1,55	66,2	0,12	0,46	3,59	5,44	3,17	0,87	7,1	0,07	2,54	0,55	0,10	13,9	0,57	13,9	6,7	0,24	0,20	4,8	4,34	0,87	2,17
GH3	0,08	0,85	4,64	0,79	99,6	0,11	0,63	2,00	6,76	2,75	0,86	6,1	0,08	2,01	0,24	0,07	8,4	0,68	14,0	6,8	0,27	0,25	7,4	1,93	1,48	1,39
GH3D	0,05	1,05	1,32	4,24	0,3	0,13	0,16	12,80	0,47	3,76	0,18	2,1	0,04	3,10	2,18	0,07	6,4	0,16	14,2	29,5	0,28	2,73	0,1	7,21	0,03	1,15
GH4	0,10	1,82	5,65	3,46	45,0	0,31	0,83	6,28	8,22	7,40	1,13	8,9	0,09	2,70	1,54	0,10	12,0	1,27	14,6	10,3	0,54	0,49	12,6	10,63	1,79	2,01
GH5	0,08	0,45	6,63	0,52	155,3	0,05	1,22	1,58	18,61	2,28	0,73	6,6	0,07	1,28	0,23	0,10	8,4	1,20	13,0	5,2	1,02	0,22	3,8	1,37	2,41	1,16

Tableau G. II Facteurs d'enrichissement dans les sédiments mis en solution par de l'eau Milli-Q.

Échantillons	Na	Mg	V	Ca	S	K	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Ti	Zn	Sr	As	Se	Mo	Ag	Cd	Sb	Ba	Tl	Pb	Th	U
SG1	0,44	1,68	3,34	0,86	100,4	1,17	0,85	1,39	7,57	2,94	1,14	4,5	0,38	2,41	1,25	30,0	547,9	15,2	5,5	18,9	9,21	0,59	7,5	8,53	4,19	ND
DFS1	0,83	0,88	0,50	2,33	24,7	0,92	0,18	5,09	0,66	2,63	0,29	2,1	0,54	2,43	2,57	3,3	75,3	0,6	ND	39,5	7,70	0,76	3,7	1,60	0,12	1,17
DFS2	0,30	0,26	0,44	0,51	11,9	0,69	0,16	5,32	0,73	4,52	0,23	1,4	0,61	0,70	0,71	2,4	ND	0,3	8,9	5,6	5,29	1,15	2,1	1,89	0,36	1,11
WS2	0,07	0,48	2,21	0,53	112,3	0,08	1,48	1,66	5,35	1,75	0,71	9,4	0,14	1,18	0,18	0,1	21,3	0,7	68,0	6,0	1,02	0,09	6,2	3,24	2,85	6,18
T1S	4,84	6,33	1,83	13,28	1409,1	21,46	1,41	14,17	1,49	20,38	5,18	24,2	4,30	9,51	13,33	24,3	2723,9	5,9	ND	130,1	42,7	35,56	529,4	15,19	2,01	ND
T2S	0,34	1,31	2,02	0,83	38,3	0,76	1,32	1,02	2,81	1,30	1,03	4,5	8,47	2,05	0,94	69,0	1710,2	14,3	14,1	11,3	470,7	2,00	14,7	19,16	3,79	8,67
T3S1	0,11	0,40	1,38	0,24	7,2	0,82	1,14	2,78	3,64	2,95	1,03	4,4	3,06	1,53	0,30	90,2	240,4	5,4	6,3	12,0	202,0	4,06	12,2	65,03	3,03	7,11
T3S2	12,47	2,13	5,61	4,06	2239,6	4,08	4,97	5,17	3,97	8,53	4,36	12,9	90,94	28,19	1,79	137,5	4888,3	99,2	ND	233,5	3826,8	7,78	147,4	58,29	64,24	202,5
T4S1	0,08	1,35	0,01	5,32	577,3	0,01	0,13	5,30	0,09	6,88	2,61	6,0	0,00	4,65	0,37	0,4	116,4	0,02	ND	20,8	0,11	0,02	8,2	0,13	0,09	2,10
T4S2	0,23	1,00	0,92	0,52	503,4	0,00	1,26	0,45	4,59	0,76	0,54	4,1	0,08	1,65	0,31	52,0	284,4	0,3	ND	1,5	0,33	0,02	6,5	0,13	1,41	0,92

Tableau G. III Facteurs d'enrichissement dans les particules en suspension mises en solution avec de l'HBr.

Échantillons	Na	Mg	V	Ca	S	K	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Ti	Zn	Fe	Sr	As	Se	Mo	Ag	Cd	Sb	Ba	Tl	Pb	Th	U
CW1	0,35	3,7	0,67	5,5	753,3	0,30	0,37	19,5	12,5	5,0	6,1	0,06	10,1	2,7	0,88	0,08	9,5	1,54	7,8	34,5	1,06	0,38	1,36	2,7	0,42	1,65
CW2	0,19	1,03	5,2	1,81	325,5	1,16	1,43	6,7	4,9	2,3	13,7	0,10	5,2	14,2	1,26	0,09	8,5	5,5	10,7	11,8	0,75	2,1	8,5	17,2	2,85	1,98
CW3	0,51	8,2	0,31	8,1	1069,5	0,23	0,37	26,0	13,0	5,7	4,3	0,03	11,3	2,3	1,27	0,06	8,6	1,12	8,7	28,2	0,94	0,12	4,4	0,92	0,20	1,28
CW4	0,69	6,1	0,58	11,0	1328,3	0,45	0,48	33,3	12,7	5,7	4,3	0,05	13,8	4,5	2,1	ND	15,2	2,2	17,9	22,3	1,19	0,41	4,1	2,6	0,34	1,38
CW5	0,60	6,0	0,29	9,4	1250,3	0,45	0,48	29,0	13,3	5,9	4,5	0,03	14,3	3,4	1,75	0,21	16,9	1,31	13,8	24,5	0,99	0,22	2,5	1,26	0,20	1,24
CW6	0,61	4,2	0,32	9,4	1161,2	0,36	0,48	27,8	13,2	5,8	8,4	0,03	14,3	3,3	1,76	ND	14,5	1,28	15,1	23,5	1,74	0,46	1,40	1,28	0,18	1,39
CW7	0,53	2,3	1,26	4,9	683,0	0,46	0,85	13,6	11,2	4,4	8,5	0,14	9,4	4,2	1,37	ND	12,2	4,2	15,0	20,7	1,50	1,43	6,6	10,8	0,92	1,62
CW8	0,65	2,7	0,54	5,9	834,5	0,32	0,59	16,2	13,3	5,1	6,9	0,07	10,6	2,5	1,46	ND	13,4	2,3	7,2	23,8	ND	0,82	3,4	5,3	0,48	1,41
CW9	0,74	3,0	0,11	6,7	893,4	0,31	0,42	18,2	15,1	5,5	6,4	0,01	11,6	1,21	1,50	ND	11,7	1,05	4,1	25,5	3,2	0,23	1,18	1,09	0,16	1,42
CW10	0,74	2,9	0,42	6,4	874,4	0,28	0,50	17,7	14,5	5,4	6,1	0,06	11,1	1,92	1,56	0,13	17,4	1,74	8,9	26,0	2,8	0,80	2,2	3,4	0,35	1,45
TW5	0,67	2,8	0,16	6,1	725,5	0,19	0,41	15,8	13,3	4,6	4,2	0,03	8,9	0,87	1,32	0,04	11,4	0,62	5,4	22,5	2,8	0,14	2,7	0,93	0,14	1,08
TW4	0,50	2,0	0,77	4,3	539,0	0,28	0,52	10,0	9,4	3,4	4,4	0,19	7,0	2,3	1,17	ND	19,0	2,9	12,5	14,5	ND	0,89	3,0	4,3	0,41	0,87
TW3	0,42	1,67	1,23	3,3	437,5	0,46	0,77	8,0	7,5	2,8	4,7	0,25	5,8	3,0	1,10	ND	16,0	3,2	9,7	11,3	2,7	1,17	7,8	9,8	0,85	1,16
TW2	0,63	2,4	0,17	5,3	657,7	0,20	0,36	12,6	11,6	4,2	2,5	0,03	8,3	0,94	1,26	ND	13,7	1,16	5,6	18,6	1,83	0,18	1,82	1,16	0,14	1,01
TW1	0,84	2,9	0,82	6,7	860,3	0,38	0,56	14,3	12,2	4,8	3,5	0,11	9,7	2,9	1,75	0,21	15,7	2,6	18,1	20,8	2,8	0,83	2,5	4,0	0,45	1,28
GH1	0,42	1,01	2,2	2,5	612,0	0,38	1,19	5,6	8,8	3,9	9,9	0,14	6,6	8,7	0,71	0,31	34,3	6,1	17,8	30,0	3,3	0,54	2,8	6,1	1,19	2,1
GH2	0,45	1,13	3,2	2,5	617,8	0,37	1,29	5,8	8,9	3,8	10,4	0,22	7,0	10,4	0,78	0,42	58,1	8,3	24,5	30,2	6,1	0,69	2,7	7,9	1,30	2,3
GH3	0,01	0,02	0,22	0,09	56,6	0,01	0,36	0,24	0,14	0,06	0,98	0,01	0,18	0,71	0,03	0,06	5,5	0,80	0,79	0,6	0,16	0,02	0,06	0,24	0,15	0,39
GH3D	0,97	1,21	2,1	6,7	109,2	0,54	287,9	17,3	31,1	603,0	19,7	0,33	1364,9	4,3	2,2	0,65	21,8	267,1	ND	28,7	3,4	1,19	0,66	5,1	0,36	1,59
GH4	0,02	0,03	0,29	0,20	8,3	0,02	0,18	0,40	0,41	0,17	1,99	0,02	1,40	0,44	0,08	0,05	5,6	0,35	1,14	3,2	0,94	0,06	0,07	0,42	0,06	1,25
GH5	0,47	1,02	6,6	2,8	484,6	0,43	1,70	4,5	6,4	2,9	8,6	0,32	5,9	11,1	0,83	0,61	66,1	7,9	22,8	18,8	4,5	0,71	9,5	10,8	2,2	2,3

ANNEXE H

BASE DE DONNÉES DES RAPPORTS ISOTOPIQUES

Tableau H. I Rapports isotopiques $^{207}Pb/^{206}Pb$, $^{208}Pb/^{206}Pb$ et $^{206}Pb/^{207}Pb$ dans les sédiments.

Samples	**$^{207}Pb/^{206}Pb$**	**$^{208}Pb/^{206}Pb$**	**$^{206}Pb/^{207}Pb$**
Flow of debris from the Pinul spoil heap deposit			
CW1	0,8305	2,0634	1,2042
CW2	0,8303	2,0627	1,2044
CW3	0,8299	2,0625	1,2050
CW4	0,8306	2,0641	1,2039
CW5	0,8314	2,0650	1,2028
CW6	0,8308	2,0648	1,2037
CW7	0,8310	2,0651	1,2034
CW8	0,8311	2,0652	1,2032
CW9	0,8320	2,0665	1,2019
CW10	0,8307	2,0648	1,2037
Pinul Retention dump			
TW5	0,8506	2,1270	1,1757
TW4	0,8311	2,0651	1,2033
TW3	0,8308	2,0645	1,2036
TW2	0,8309	2,0650	1,2035
TW1	0,8310	2,0653	1,2033
DST1A0	0,8313	2,0653	1,2030
DST1A20	0,8309	2,0648	1,2036
DST1B0	0,8311	2,0651	1,2032
DST1B20	0,8313	2,0656	1,2030
DST1C0	0,8364	2,0818	1,1957
DST1C20	0,8340	2,0714	1,1990
DST2A0	0,8310	2,0651	1,2033
DST2A20	0,8314	2,0657	1,2028
DST2B0	0,8326	2,0666	1,2011

Samples	**$^{207}Pb/^{206}Pb$**	**$^{208}Pb/^{206}Pb$**	**$^{206}Pb/^{207}Pb$**
DST2B20	0,8313	2,0655	1,2029
DST2C0	0,8331	2,0668	1,2004
DST2C20	0,8313	2,0649	1,2030
DST3A0	0,8310	2,0650	1,2034
DST3A20	0,8342	2,0755	1,1988
DST3B0	0,8313	2,0654	1,2029
DST3B20	0,8346	2,0760	1,1982
DST3C0	0,8319	2,0652	1,2020
DST3C15	0,8317	2,0657	1,2024
DST4A0	0,8309	2,0649	1,2035
DST4A10	0,8313	2,0654	1,2029
DST4B0	0,8311	2,0649	1,2032
DST4B10	0,8313	2,0660	1,2029
DST4C0	0,8316	2,0654	1,2025
DST4C20	0,8335	2,0712	1,1998
DST5A0	0,8312	2,0654	1,2031
DST5A20	0,8308	2,0650	1,2037
DST5B0	0,8310	2,0650	1,2034
DST5B20	0,8309	2,0650	1,2036
DST5C0	0,8322	2,0659	1,2016
DST5C20	0,8315	2,0654	1,2026
Neagra river			
GH1	0,9008	2,2858	1,1101
GH2	0,8313	2,0658	1,2030
GH3	0,8481	2,1188	1,1790
GH3D – Hagiul stream	0,8390	2,0750	1,1918
S2GH3	0,8330	2,0677	1,2005
GH4	0,8317	2,0663	1,2024
GH5	0,8313	2,0656	1,2029
Spoil heap deposit and others samples			
Pinul (N=5, T1S1 à T1S5)	0,8306	2,0641	1,2040
Dumitrelul (N=5, T2S1 à T2S5)	0,8313	2,0663	1,2029
Ilva (T3S1)	0,8312	2,0661	1,2030
Ilva (T3S2)	0,8315	2,0669	1,2026
Puturosul (T4S1)	0,8324	2,0671	1,2014
Puturosul (T4S2)	0,8319	2,0662	1,2021
Geology - SG1	0,8319	2,0680	1,2021
SW2	0,8357	2,0720	1,1967

Tableau H. II Rapports isotopiques $^{207}Pb/^{206}Pb$, $^{208}Pb/^{206}Pb$ et $^{206}Pb/^{207}Pb$ dans les particules en suspension.

Samples	**$^{207}Pb/^{206}Pb$**	**$^{208}Pb/^{206}Pb$**	**$^{206}Pb/^{207}Pb$**
Background WS1	0,8419	2,0687	1,1878
Flow of debris from the Pinul spoil heap deposit			
CW1	0,8311	2,0644	1,2032
CW2	0,8305	2,0641	1,2042
CW3	0,8318	2,0655	1,2022
CW4	0,8312	2,0642	1,2031
CW5	0,8318	2,0660	1,2022
CW6	0,8320	2,0653	1,2020
CW7	0,8311	2,0651	1,2033
CW8	0,8321	2,0668	1,2018
CW9	0,8359	2,0704	1,1963
CW10	0,8316	2,0663	1,2024
Pinul Retention dump			
TW5	0,8424	2,0785	1,1871
TW4	0,8314	2,0651	1,2029
TW3	0,8311	2,0654	1,2033
TW2	0,8324	2,0660	1,2013
TW1	0,8313	2,0648	1,2029
Neagra river			
GH1	0,8331	2,0678	1,2004
GH2	0,8327	2,0672	1,2009
GH3	0,8346	2,0699	1,1981
GH3D – Hagiul stream	0,8415	2,0777	1,1883
GH4	0,8356	2,0709	1,1967
GH5	0,8322	2,0667	1,2016
WS2	0,8339	2,0704	1,1992

Tableau H. III Rapports isotopiques $^{207}Pb/^{206}Pb$, $^{208}Pb/^{206}Pb$ et $^{206}Pb/^{207}Pb$ dans la phase dissoute de l'eau.

Échantillon	**$^{207}Pb/^{206}Pb$**	**$^{208}Pb/^{206}Pb$**	**$^{206}Pb/^{207}Pb$**
Background WS1	0,8419	2,0687	1,1878
Flow of debris from the Pinul spoil heap deposit			
CW1	0,8311	2,0644	1,2032
CW2	0,8305	2,0641	1,2042
CW3	0,8318	2,0655	1,2022
CW4	0,8312	2,0642	1,2031
CW5	0,8318	2,0660	1,2022
CW6	0,8320	2,0653	1,2020
CW7	0,8311	2,0651	1,2033
CW8	0,8321	2,0668	1,2018
CW9	0,8359	2,0704	1,1963
CW10	0,8316	2,0663	1,2024
Pinul retention dump			
TW5	0,8424	2,0785	1,1871
TW4	0,8314	2,0651	1,2029
TW3	0,8311	2,0654	1,2033
TW2	0,8324	2,0660	1,2013
TW1	0,8313	2,0648	1,2029
Neagra river			
GH1	0,8331	2,0678	1,2004
GH2	0,8327	2,0672	1,2009
GH3	0,8346	2,0699	1,1981
GH3D – Hagiul stream	0,8415	2,0777	1,1883
GH4	0,8356	2,0709	1,1967
GH5	0,8322	2,0667	1,2016
WS2	0,8339	2,0704	1,1992

RÉFÉRENCES

Ackermann, F. (1980). A procedure for correcting the grain size effect in heavy metal analyses of estuarine and coastal sediments. *Environmental Technology Letters*, *1*(11), 518-527. https://doi.org/10.1080/09593338009384008

Adriano, D. C. (2001). *Trace Elements in Terrestrial Environments - Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals* (2e éd.). Springer. 10.1007/978-0-387-21510-5

Akcil, A. et Koldas, S. (2006). Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *Journal of Cleaner Production*, *14*(12), 1139-1145. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2004.09.006

Albarède, F. (1995). Mass balance, mixing, and fractionation. Dans *Introduction to Geochemical Modeling* (p. 1-51). Cambridge University Press. 10.1017/CBO978051162296

ArcMap. (2016). *Fonctionnement de l'outil IDW—Aide | ArcGIS for Desktop*. ArcMap. https://desktop.arcgis.com/fr/arcmap/10.3/tools/3d-analyst-toolbox/how-idw-works.htm

Badr, O. et Probert, S. D. (1994). Atmospheric sulphur: Trends, sources, sinks and environmental impacts. *Applied Energy*, *47*(1), 1-67. https://doi.org/10.1016/0306-2619(94)90030-2

Bagur, M. et Widory, D. (2020). Characterising the levels and sources of the historical metal contamination in the atmosphere of Montreal (Canada) from 1973 to 2013 by coupling chemistry and Lead and Osmium isotope ratios. *Atmospheric Research*, *235*(104794), 1-6. https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2019.104794

Baize, D. (2009). Éléments traces dans les sols. *Courrier de l'environnement de l'INRA*, (57), 63-72.

Barbieri, M. (2016). The Importance of Enrichment Factor (EF) and Geoaccumulation Index (Igeo) to Evaluate the Soil Contamination. *Journal of Geology & Geophysics*, *5*(1), 4. https://doi.org/10.4172/2381-8719.1000237

Baron, S. (2011). Lead isotope analyses of gold-silver ores from Rosia Montana (Romania): a first step of a metal provenance study of Roman mining activity in Alburnus Maior (Roman Dacia). *Journal of Archaeological Science*, *38*, 1090-1100. https://doi.org/10.1016/j.jas.2010.12.0 04

Belshaw, N. S., Freedman, P. A., O'Nions, R. K., Frank, M. et Guo, Y. (1998). A new variable dispersion double-focusing plasma mass spectrometer with performance illustrated for Pb isotopes. *International Journal of Mass Spectrometry*, *181*(1-3), 51-58. https://doi.org/10.1016/S1387-3806(98)14150-7

Bird, G., Brewer, P. A., Macklin, M. G., Balteanu, D., Serban, M., Driga, B. et Zaharia, S. (2008). River system recovery following the Novaţ-Roşu tailings dam failure, Maramureş County, Romania. *Applied Geochemistry*, *23*, 3498-3518. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.08.010

Bird, G., Brewer, P. A., Macklin, M. G., Nikolova, M., Kotsev, T., Mollov, M. et Swain, C. (2010). Pb isotope evidence for contaminant-metal dispersal in an international river system: The lower Danube catchment, Eastern Europe. *Applied Geochemistry*, *25*(7), 1070-1084. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.04.012

Bogdanovic, J. et Ministery of Agriculture and Environmental Protection of Serbia. (2014). Fuel quality improvements in the Republic of Serbia. Dans *52nd Working Group on Strategies and Review* (p. 14). https://unece.org/DAM/env/documents/2014/AIR/WGSR/3_Serbia_fuel_quality_improvements_final.pdf

Bojoi, I. et Brandus, C. (1984). Influenţe antropice asupra modelării reliefului Masivului Călimani. *Studii si Cercetari de Geologie, Geofizica si Geografie, seria Geografie*, *XXXI*, 14-18.

Bojoi, I. et Brandus, C. (1985). Considérations sur la morphodynamique actuelle du Massif desCălimani (Carpates Orientales). *Analele Ştiinţifice ale Universităţii „Al. I. Cuza" din lasi*, *XXXI*(Seria IIb), 67-73.

Bollhöfer, A. et Rosman, K. J. R. (2001). Isotopic source signatures for atmospheric lead: the Northern Hemisphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *65*(11), 1727-1740. https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00630-X

Boutron, C. F., Görlach, U., Candelone, J.-P., Bolshov, M. A. et Delmas, R. J. (1991). Decrease in anthropogenic lead, cadmium and zinc in Greenland snows since the late 1960s. *Nature*, *353*(6340), 153-156. https://doi.org/10.1038/353153a0

Choma, M., Šamonil, P., Kaštovská, E., Bárta, J., Tahovská, K., Valtera, M. et Šantrůčková, H. (2021). Soil Microbiome Composition along the Natural Norway Spruce Forest Life Cycle. *Forests*, *12*(4), 410. https://doi.org/10.3390/f12040410

Comité d'experts sur la prospection pédologique. (1998). *Le système Canadien de classification des Sols* (3e édition). Agriculture Canada.

Cook, N. J. et Chiaradia, M. (1997). Sources of base metal mineralization in the Baia Borsa orefield. Dans *Mineral Deposits: Research and exploration - where do they meet?* (p. 821-824). CRC Press.

Csavina, J., Landázuri, A., Wonaschütz, A., Rine, K., Rheinheimer, P., Barbaris, B., Conant, W., Sáez, A. E. et Betterton, E. A. (2011). Metal and Metalloid Contaminants in Atmospheric Aerosols from Mining Operations. *Water, Air, & Soil Pollution*, *221*(1-4), 145-157. https://doi.org/10.1007/s11270-011-0777-x

Cuvier, A., Pourcelot, L., Probst, A., Prunier, J. et Le Roux, G. (2016). Trace elements and Pb isotopes in soils and sediments impacted by uranium mining. *Science of The Total Environment*, *566-567*, 238-249. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.213

Dang, D. H., Wang, W., Pelletier, P., Poulain, A. J. et Evans, R. D. (2018). Uranium dispersion from U tailings and mechanisms leading to U accumulation in sediments: Insights from biogeochemical and isotopic approaches. *Science of The Total Environment*, *610-611*, 880-891. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.156

Das, A., Patel, S. S., Kumar, R., Krishna, K. V. S. S., Dutta, S., Saha, M. C., Sengupta, S. et Guha, D. (2018). Geochemical sources of metal contamination in a coal mining area in Chhattisgarh, India using lead isotopic ratios. *Chemosphere*, *197*, 152-164. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.016

Daskalakis, K. D. et O'Connor, T. P. (1995). Normalization and elemental sediment contamination in the coastal United States. *Environmental Science & Technology*, *29*(2), 470-477. https://doi.org/10.1021/es00002a024

Díaz-Somoano, M., Kylander, M. E., López-Antón, M. A., Suárez-Ruiz, I., Martínez-Tarazona, M. R., Ferrat, M., Kober, B. et Weiss, D. J. (2009). Stable lead isotope compositions in selected coals from around the world and implications for present day aerosol source tracing. *Environmental Science and Technology*, *43*(4), 1078-1085. https://doi.org/10.1021/es801818r

Dimova, V., Bilous, J., Ferara, W., Gorin, S., Huang, D., Elad, J., Marleau, D., Ocampo, D., Redmond, S., Vitta, C. et Zhong, M. (2018, 12 novembre). *Industry top trends 2019 - Metals and minings*. S&P. https://www.spratings.com/documents/20184/5670590/Industry+Top+Trends+2019+-+Metals+and+Mining/4876eaf4-23b9-ac4a-dec9-8b6a1a571f65

Ditoiu, V. et Ciobanu, D. (2002). Moyen d'évaluation de l'impact produit sur l'environnement par l'activité d'exploitation et de préparation du soufre Calimani. *Scientific Study & Research*, *3*(1-2), 83-86. http://pubs.ub.ro/?pg=revues&rev=cscc6&num=200203&vol=0&aid=1369

Dold, B. (2010). Basic concepts in environmental geochemistry of sulfidic mine-waste management. Dans E. Sunil (dir.), *Waste Management* (p. 173-198). InTech. https://doi.org/10.5772/8458

Dufour, A. (2021, 31 août). L'essence au plomb, c'est fini. *La Croix*. https://www.la-croix.com/Sciences-et-ethique/Lessence-plomb-cest-fini-2021-08-31-1201173091

El Khalil, H., El Hamiani, O., Bitton, G., Ouazzani, N. et Boularbah, A. (2008). Heavy metal contamination from mining sites in South Morocco: Monitoring metal content and toxicity of soil runoff and groundwater. *Environmental Monitoring and Assessment*, *136*(1), 147-160. https://doi.org/10.1007/s10661-007-9671-9

EPA. (2020). *Basic information about lead air pollution* [Gouvernemenaux]. EPA (United States Environmental Protection Agency). https://bit.ly/2WruWR3

Ettler, V., Mihaljevič, M., Šebek, O., Molek, M., Grygar, T. et Zeman, J. (2006). Geochemical and Pb isotopic evidence for sources and dispersal of metal contamination in stream sediments from the mining and smelting district of Příbram, Czech Republic. *Environmental Pollution*, *142*(3), 409-417. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.10.024

Favas, P. J. C., Sarkar, S. K., Rakshit, D., Venkatachalam, P. et Prasad, M. N. V. (2016). Chapter 17 - Acid Mine Drainages From Abandoned Mines: Hydrochemistry, Environmental Impact, Resource Recovery, and Prevention of Pollution. Dans M. N. V. Prasad et K. Shih (dir.), *Environmental Materials and Waste* (p. 413-462). Academic Press. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803837-6.00017-2

Gaillardet, J., Viers, J. et Dupré, B. (2014). Trace elements in river waters. Dans *Treatise on Geochemistry* (p. 195-235). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00507-6

Gao, B., Liang, X., Zhou, H. et Tu, X. (2012). Lead isotopes as a tracer of Pb origin in the sediments from Beijiang River, South China. *Water Science and Technology*, *66*(12), 2613-2619. https://doi.org/10.2166/wst.2012.490

Gao, B., Liu, Y., Sun, K., Liang, X., Peng, P., Sheng, G. et Fu, J. (2008). Precise determination of cadmium and lead isotopic compositions in river sediments. *Analytica Chimica Acta*, *612*(1), 114-120. https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.02.020

Gillet, K. (2017, 31 août). Romanian Unesco site proposal may be halted to allow gold mining. *The Guardian* (Bucharest). https://bit.ly/3znnIvw

Gorea, D., Hancu, G., Rusu, A., Cârje, A. et Barabás, E. (2014). Quality assessment indicators of surface waters and soils in the vicinity of the former sulfur mine in the Călimani Mountains. *Forum geografic*, *13*(2), 212-218. https://doi.org/10.5775/fg.2067-4635.2014.166.d

Grigoras, G., Cuculeanu, V., Ene, G., Mocioaca, G. et Deneanu, A. (2012). Air pollution dispersion modeling in a polluted industrial area of complex terrain from Romania. *Romanian Reports in Physics*, *64*(1), 173-186.

Hinkle, D. E., Wiersma, W. et Jurs, S. G. (2003). *Applied statistics for the behavioral sciences* (5 th). Houghton Mifflin.

Holban, N. et Diţoiu, V. (2016). Reserch related to the past exploitation impact of Calimani sulphur ore upon the environment. *Ecoforum*, *5*(1), 215-223. http://ecoforumjournal.ro/index.php/eco/article/view/293/209

Hopper, J. F. et Ross, H. B. (1991). Regional source discrimination of atmospheric aerosols in Europe using the isotopic composition of lead. *Tellus B*, *43*(1), 45-60. https://doi.org/10.1034/j.1600-0889.1991.00004.x

Kabata-Pendias, A. et Mukherjee, A. B. (2007). *Trace Elements from Soil to Human* (illustrée). Springer Science & Business Media.

Kamenov, G. D. (2008). High-precision Pb isotopic measurements of teeth and environmental samples from Sofia (Bulgaria): insights for regional lead sources and possible pathways to the human body. *Environmental Geology*, *55*(3), 669-680. https://doi.org/10.1007/s00254-007-1017-y

Katsouyanni, K., Touloumi, G., Spix, C., Schwartz, J., Balducci, F., Medina, S., Rossi, G., Wojtyniak, B., Sunyer, J., Bacharova, L., Schouten, J. P., Ponka, A. et Anderson, H. R. (1997). Short term effects of ambient sulphur dioxide and particulate matter on mortality in 12 European cities: results from time series data from the APHEA project. *BMJ*, *314*(7095), 1658. https://doi.org/10.1136/bmj.314.7095.1658

Kern, Z., Popa, I., Varga, Z. et Széles, É. (2009). Degraded temperature sensitivity of a stone pine chronology explained by dendrochemical evidences. *Dendrochronologia*, *27*(2), 121-128. https://doi.org/10.1016/j.dendro.2009.06.005

Komárek, M., Ettler, V., Chrastný, V. et Mihaljevič, M. (2008). Lead isotopes in environmental sciences: A review. *Environment International*, *34*(4), 562-577. https://doi.org/10.1016/j.envint.2007.10.005

Kumar, V., Sharma, A. et Cerdà, A. (dir.). (2020). *Heavy metals in the environment: impact, assessment, and remediation* (1re éd.). Elsevier Publications.

Labrecque, C., Lebed, P. J. et Larivière, D. (2016). Isotopic signature of selected lanthanides for nuclear activities profiling using cloud point extraction and ICP-MS/MS. *Journal of Environmental Radioactivity*, *155-156*, 15-22. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2016.02.002

Lepitre, M. E., Allen, D. M., Mortensen, J. K. et Gabites, J. E. (2003). Differentiating sources of dissolved lead in mine waters using lead isotope techniques, Sullivan Mine, British Columbia: Lead isotopic techniques in mine waters. *Water Resources Research*, *39*(1), 1-13. https://doi.org/10.1029/2001WR000606

Likus-Cieślik, J., Smoliński, A., Pietrzykowski, M. et Bąk, A. (2019). Sulphur contamination impact on seasonal and surface water chemistry on a reforested area of a former sulphur mine. *Land Degradation & Development*, *30*(2), 212-225. https://doi.org/10.1002/ldr.3216

Longman, J., Veres, D., Ersek, V., Phillips, D. L., Chauvel, C. et Tamas, C. G. (2018). Quantitative assessment of Pb sources in isotopic mixtures using a Bayesian mixing model. *Scientific Reports*, *8*(1), 6154. https://doi.org/10.1038/s41598-018-24474-0

MacKenzie, A. B. et Pulford, I. D. (2002). Investigation of contaminant metal dispersal from a disused mine site at Tyndrum, Scotland, using concentration gradients and stable Pb isotope ratios. *Applied Geochemistry*, *17*(8), 1093-1103. https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00007-0

Maftei, A. E., Dill, H. G., Buzatu, A., Iancu, O. G., Buzgar, N. et Andráš, P. (2018). Chemical and mineralogical composition of fluvial sediments (Bistrita River, Romania): Geogenic vs. anthropogenic input into rivers on its way through mining areas. *Geochemistry*, *78*(3), 385-395. https://doi.org/10.1016/j.chemer.2018.03.001

Maftei, A. E., Iancu, O. G. et Buzgar, N. (2014). Assessment of minor elements contamination in Bistriţa River sediments (upstream of Izvorul Muntelui Lake, Romania) with the implication of mining activity. *Journal of Geochemical Exploration*, *145*, 25-34. https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.05.001

Manhes, G., Minster, J. F. et Allègre, C. J. (1978). Comparative uranium-thorium-lead and rubidium-strontium study of the Saint Sèverin amphoterite: consequences for early solar system chronology. *Earth and Planetary Science Letters*, *39*(1), 14-24. https://doi.org/10.1016/0012-821X(78)90137-1

Marcoux, E., Grancea, L., Lupulescu, M. et Milési, J. (2002). Lead isotope signatures of epithermal and porphyry-type ore deposits from the Romanian Carpathian Mountains. *Mineralium Deposita*, *37*(2), 173-184. https://doi.org/10.1007/s00126-001-0223-x

Marinescu, M., Kriz, A. et Tiess, G. (2013). The necessity to elaborate minerals policies exemplified by Romania. *Resources Policy*, *38*(4), 416-426. https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2013.06.010

Marples, D. R. (1986). *Chernobyl and nuclear power in the USSR*. Springer. 10.1007/978-1-349-18587-0

Mason, P. R. D., Downes, H., Thirlwall, M. F., Seghedi, I., Szakács, A., Lowry, D. et Mattey, D. (1996). Crustal assimilation as a major petrogenetic process in the East Carpathian neogene and quaternary continental margin arc, Romania. *Journal of Petrology*, *37*(4), 927-959. https://doi.org/10.1093/petrology/37.4.927

Matzko, J. R. (2019, octobre). *2016 Minerals Yearbook : Romania [Advance release]* [USGS Unnumbered Series]. USGS. https://bit.ly/2UP3rjw

MDDEP. (2009). *Guide d'échantillonnage à des fins d'analyses environnementales ; Cahier 5 - Échantillonnage des sols*. Gouvernement du Québec. Récupéré le 31 octobre 2019 de http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/documents/publications/echantillonnage/solsC5.pdf

Miller, J. (2013). Forensic assessment of metal contaminated rivers in the 21st century using geochemical and isotopic tracers. *Minerals*, *3*(2), 192-246. https://doi.org/10.3390/min3020192

Millot, R., Allègre, C.-J., Gaillardet, J. et Roy, S. (2004). Lead isotopic systematics of major river sediments: a new estimate of the Pb isotopic composition of the Upper Continental Crust. *Chemical Geology*, *203*(1-2), 75-90. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.09.002

Molofsky, L. J., Killick, D., Ducea, M. N., Macovei, M., Chesley, J. T., Ruiz, J., Thibodeau, A. et Popescu, G. C. (2014). A novel approach to lead isotope provenance studies of tin and bronze: applications to South African, Botswanan and Romanian artifacts. *Journal of Archaeological Science*, *50*, 440-450. https://doi.org/10.1016/j.jas.2014.08.006

Negrel, P. et Roy, S. (2002). Investigating the sources of the labile fraction in sediments from silicate-drained rocks using trace elements, and strontium and lead isotopes. *The Science of The Total Environment*, *298*(1-3), 163-181. https://doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00221-8

Newman, K. et Georg, R. B. (2012). The measurement of Pb isotope ratios in sub-ng quantities by fast scanning single collector sector field-ICP-MS. *Chemical Geology*, *304-305*, 151-157. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.02.010

Nieto, J. M., Sarmiento, A. M., Olías, M., Canovas, C. R., Riba, I., Kalman, J. et Delvalls, T. A. (2007). Acid mine drainage pollution in the Tinto and Odiel rivers (Iberian Pyrite Belt, SW Spain) and bioavailability of the transported metals to the Huelva Estuary. *Environment International*, *33*(4), 445-455. https://doi.org/10.1016/j.envint.2006.11.010

Nweke, M. et Ukpai, S. (2016). Use of enrichment, ecological risk and contamination factors with geoaccumulation indexes to evaluate heavy metal contents in the soils around Ameka mining area, South of Abakaliki, Nigeria. *Journal of Geography, Environment and Earth Science International*, *5*(4), 1-13. https://doi.org/10.9734/JGEESI/2016/24908

OMS. (2017). *Directives de qualité pour l'eau de boisson* (4e édition). Organisation mondiale de la santé. https://bit.ly/2XV9UKV

OMS. (2020, 28 juin). *Chemical Safety : Lead and lead paint* [Organisation]. World Health Organization. https://bit.ly/3zgqUsV

Ovejanu, I., Candrea, B. et Craciunescu, V. (2011). *Harta Geologică a României scara 1: 200 000* Échelle : 1:200 000.

Paiu, F. (2011, 9 septembre). „Fantoma" fostei mine de sulf Călimani. *Monitorul*. https://www.monitorulsv.ro/Local/2011-09-09/Fantoma-fostei-mine-de-sulf-Calimani

Panait, A. M., Hutchinson, S. M., Diaconu, A.-C., Tanţău, I. et Feurdean, A. (2019). Disentangling dust and sand deposition using a peat record in CE Europe (northern Romania): A multiproxy approach. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, *532*(109257), 1-14. https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2019.109257

Pécskay, Z., Edelstein, O., Seghedi, I., Szakács, A., KovacS, M., Crihan, M. et Bernad, A. (1995a). K-Ar datings of Neogene-Quaternary calc-alkaline volcanic rocks in Romania. *Acta Vulcanologica*, *7*(2), 53-61.

Pécskay, Z., Lexa, J., Szakacs, A., Balogh, K., Seghedi, I., Konecny, V., Kovacs, M., Marton, E., Kaliciak, M., Széky-Fux, V., Poka, T., Gyarmati, P., Edelstein, O., Rosu, E. et Zec, B. (1995b). Space and time distribution of Neogene-Quaternary volcanism in the Carpatho-Pannonian Region. *Acta Vulcanologica*, *7*(2), 15-28.

Pop, O., Buimagă-Iarinca, Ş., Anghel, T. et Stoffel, M. (2014). Effects of open-cast sulphur mining on sediment transfers and toxification of riparian forests: effects of open-cast sulphur mining on sediment transfers and toxification of riparian forests. *Geografiska Annaler: Series A, Physical Geography*, *96*, 485-496. https://doi.org/10.1111/geoa.12077

Pop, O. T. (2012). *Étude comparative des processus géomorphologiques contemporains dans les massifs volcaniques du Sancy et du Calimani* [Thèse de doctorat, Université Babes-Bolyai - Cluj-Napoca].

Pop, O. T., Germain, D., Meseşan, F., Gavrilă, I.-G., Alexe, M., Buzilă, L., Holobâcă, I. et Irimuş, I.-A. (2019). Dendrogeomorphic assessment and sediment transfer of natural vs. mining-induced debris-flow activity in Călimani Mountains, Eastern Carpathians, Romania. *Geomorphology*, *327*, 188-200. https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2018.10.028

Pop, O. T., Hodor, N., Surdeanu, V. et Irimus, I.-A. (2009). Conséquences de l'instabilité morphodynamique liée à l'exploitation du soufre dans le massif volcanique du Calimani (Roumanie). *Revue Géographique de l'Est*, *49*(1). https://doi.org/10.4000/rge.955

Rabinowitz, M. B. (2002). Isotopic Characterization of Various Brands of Corroding Grade Refined Lead Metal. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, *69*(4), 501-508. https://doi.org/10.1007/s00128-002-0090-x

Rauch, E., Rummel, S., Lehn, C. et Büttner, A. (2007). Origin assignment of unidentified corpses by use of stable isotope ratios of light (bio-) and heavy (geo-) elements—A case report. *Forensic Science International*, *168*(2-3), 215-218. https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2006.02.011

REC et PCFV. (2007). Un environnement pour l'Europe. Dans *ECE/BELGRADE.CONF/2007/24*. Nations Unies. https://unece.org/fileadmin/DAM//env/documents/2007/ece/ece.belgrade.conf.2007.24.f.pdf

Romanescu, G., Cojoc, G., Tirnovan, A., Dascalita, D. et Sandu, I. (2015). Pollution sources and water quality in the Bistrita catchment (Eastern Carpathians). *Revista de Chimie*, *66*(6), 855-863. https://doi.org/10.37358/Rev.Chim.1949

Roy, S. (1996). *Utilisation des isotopes du Pb et du Sr comme traceurs des apports anthropiques et naturels dans les précipitations et les rivières du bassin de Paris* [Thèse de doctorat, Université Denis Diderot et Institut de physique du globe de Paris].

Rudnick, R. L. et Gao, S. (2014). Composition of the Continental Crust. Dans *Treatise on Geochemistry* (2e éd., vol. 4, p. 1-51). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00301-6

Sahuquillo, A. (2003). Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments. *Analytical Chemistry*, *22*(3), 152-159. https://doi.org/10.1016/S0165-9936(03)00303-0

Saria, L., Shimaoka, T. et Miyawaki, K. (2006). Leaching of heavy metals in acid mine drainage. *Waste Management & Research*, *24*(2), 134-140. https://doi.org/10.1177/0734242X06063052

Sauvé, S., McBride, M. et Hendershot, W. (1998). Soil solution speciation of lead(II): effects of organic matter and pH. *Soil Science Society of America Journal*, *62*(3), 618-621. https://doi.org/10.2136/sssaj1998.03615995006200030010x

Schiopu, C., Roba, C., Pistea, I., Hrisa Florescu, M., Cîmpean, M. et Rosu, C. (2015). The anthropic impact of waste dumps on water quality in the Neagra Şarului river basin. *Ecoterra - Journal of Environmenal Research and Protection*, *12*(1), 25-31. http://www.ecoterra-online.ro/files/1432629256.pdf

Seghedi, I., Szakács, A., Pécskay, Z. et Mason, P. R. D. (2005). Eruptive history and age of magmatic processes in the Cãlimani volcanic structure (Romania). *Geologica Carpathica*, *56*(1), 67-75.

Segura, F. R., Nunes, E. A., Paniz, F. P., Paulelli, A. C. C., Rodrigues, G. B., Braga, G. Ú. L., dos Reis Pedreira Filho, W., Barbosa, F., Cerchiaro, G., Silva, F. F. et Batista, B. L. (2016). Potential risks of the residue from Samarco's mine dam burst (Bento Rodrigues, Brazil). *Environmental Pollution*, *218*, 813-825. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.08.005

Serpaud, B., Al-Shukry, R., Casteignau, M. et Matejka, G. (2005). Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau: rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment. *Revue des sciences de l'eau*, *7*(4), 343-365. https://doi.org/10.7202/705205ar

Shoji, R., Nakayama, H., Sakai, Y., Mohri, S. et Yamada, M. (2008). Evaluation of the ecotoxicity of solid wastes using rapid leaching test and bioassays. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, *43*(9), 1048-1053. https://doi.org/10.1080/10934520802059995

Signorell, A. (s. d.). *Cor : Covariance and Correlation (Matrices). DescTools (version 0.99.41)*. RDocumentation. https://www.rdocumentation.org/packages/DescTools/versions/0.99.41/topics/Cor

Sipos, P., Németh, T. et Kis, V. K. (2013). Lead isotope composition and host phases in airborne particulate matter from Budapest, Hungary. *Central European Geology*, *56*(1), 39-57. https://doi.org/10.1556/CEuGeol.56.2013.1.4

Stockley, C. S., Smith, L. H., Tiller, T. L. K. G., Gulson, B. L., Osborn, C. D. et Lee, T. H. (2003). Lead in wine: a case study on two varieties at two wineries in South Australia. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, *9*(1), 47-55. https://doi.org/10.1111/j.1755-0238.2003.tb00231.x

Stumbea, D. (2010). Acid mine drainage-related products in Negoiul Românesc quarrying waste deposits (Călimani Mts., Romania). *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, *5*(2), 9-18. http://www.ubm.ro/sites/CJEES/viewTopic.php?topicId=86

Surdeanu, V., Pop, O., Dulgheru, M., Anghel, T. et Chiaburu, M. (2011). Relationship between tree colonization, landslide and debris flow activity in the sulphur mining area of Calimani Mountains (Romania). *Revista de geomorfologie*, *13*, 41-50.

Szakács, A. et Krézsek, C. (2006). Volcano–basement interaction in the Eastern Carpathians: Explaining unusual tectonic features in the Eastern Transylvanian Basin, Romania. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, *158*(1), 6-20. https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2006.04.012

Szakács, A. et Seghedi, I. (2000). Large volume debris avalanche in the East Carpathians, Romania. Dans *Volcaniclastic Rocks from Magmas to sediments* (illustrée, p. 131-150). Gordon and Breach Science Publishers. https://bit.ly/3mJ7BF0

Tabelin, C. B., Igarashi, T., Villacorte-Tabelin, M., Park, I., Opiso, E. M., Ito, M. et Hiroyoshi, N. (2018). Arsenic, selenium, boron, lead, cadmium, copper, and zinc in naturally contaminated rocks: A review of their sources, modes of enrichment, mechanisms of release, and mitigation strategies. *Science of The Total Environment*, *645*, 1522-1553. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.103

Teodor, M. (2012). Analiza tehnicã a exploatãrii de sulf din Muntii Cãlimani. Dans *Volumul Studii şi Cercetări de Geografie Interdisciplinară* (Mayron, p. 92-98).

Thygesen, K. (2017). *The location of the Baia Mare and Borsa tailings disasters in Romania* [Carte]. Échelle : 1:20 000. Mine Tailings Storage : Safety is No Accident. GRID-Arendal, a UNEP Partner. https://www.grida.no/resources/11432

Tichavský, R., Pop, O. T., Mihaljevič, M., Šilhán, K. et Vondrovicová, L. (2021). Tree ring archives of debris flow contamination in a post-mined area: Combined dendroecological research. *Catena*, *207*, 105595. https://doi.org/10.1016/j.catena.2021.105595

Townsend, A. T. et Snape, I. (2002). The use of Pb isotope ratios determined by magnetic sector ICP-MS for tracing Pb pollution in marine sediments near Casey Station, East Antarctica. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, *17*(8), 922-928. https://doi.org/10.1039/b203449m

Vervoort, J. et Mueller, P. (2018, 25 septembre). *Multicollector-inductively coupled plasma mass spectrometer (MC-ICPMS)* [Universitaire]. Strengthening education through collaborative partnerships (SERC). https://bit.ly/3my0Upq

Vidal, O., Goffé, B. et Arndt, N. (2013). Metals for a low-carbon society. *Nature Geoscience*, *6*(11), 894-896. https://doi.org/10.1038/ngeo1993

Widory, D. et Fiani, E. (2008). De l'intérêt des isotopes comme traceurs des sources et des processus affectant les particules atmosphériques. *Pollution atmosphérique*, (197), 93-104. https://doi.org/10.4267/pollution-atmospherique

Widory, D., Morard, A., Nigris, R., Gassama, N., Vanhooydonck, P. et Curie, F. (2018a). *Caractérisation du fond géochimique en métaux traces dans les eaux d'un bassin versant à lithologie contrastée : cas du haut bassin de la Loire (France)* (1) [Rapport final]. Université de Tours et Université du Québec à Montréal.

Widory, D., Roy, S., Le Moullec, Y., Goupil, G., Cocherie, A. et Guerrot, C. (2004). The origin of atmospheric particles in Paris: a view through carbon and lead isotopes. *Atmospheric Environment*, *38*(7), 953-961. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2003.11.001

Widory, D., Vautour, G. et Poirier, A. (2018b). Atmospheric dispersion of trace metals between two smelters: An approach coupling lead, strontium and osmium isotopes from bioindicators. *Ecological Indicators*, *84*, 497-506. https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2017.09.003

Woodhead, J. (2002). A simple method for obtaining highly accurate Pb isotope data by MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, *17*(10), 1381-1385. https://doi.org/10.1039/b205045e

World Bank. (2004). *Calimani Negoiu Open pit, Suceava county* (E1024 v.8) [Environmental Assessment]. http://documents.worldbank.org/curated/en/699631468763213949/Calimani-Negoiu-Open-Pit

Yu, Y., Li, Y., Li, B., Shen, Z. et Stenstrom, M. K. (2016). Metal enrichment and lead isotope analysis for source apportionment in the urban dust and rural surface soil. *Environmental Pollution*, *216*, 764-772. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.06.046

Yuan, H., Yuan, W., Cheng, C., Liang, P., Liu, X., Dai, M., Bao, Z., Zong, C., Chen, K. et Lai, S. (2016). Evaluation of lead isotope compositions of NIST NBS 981 measured by thermal ionization mass spectrometer and multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometer. *Solid Earth Sciences*, *1*(2), 74-78. https://doi.org/10.1016/j.sesci.2016.04.001

Yurkevich, N. V., Abrosimova, N. A., Bortnikova, S. B., Karin, Y. G. et Saeva, O. P. (2017). Geophysical investigations for evaluation of environmental pollution in a mine tailings area. *Toxicological & Environmental Chemistry*, *99*(9-10), 1328-1345. https://doi.org/10.1080/02772248.2017.1371308