



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

2360000468

05INPL028N

(M) 2005 CLOQUET, C.



THESE

présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Institut National Polytechnique de Lorraine

(Spécialité Géosciences)

Ecole doctorale RP2E

par

Christophe CLOQUET

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

Géochimie élémentaire et isotopique des métaux lourds. Applications environnementales en tissu urbain et industriel

soutenue publiquement le 15 avril 2005

Rapporteurs :	Jean-Yves BOTTERO	CEREGE, Aix-Marseille
	Bernard DUPRE	LMTG, Toulouse
Examineurs :	Jacques YVON	LEM, Nancy
	Mark REHKÄMPER	ETH, Zurich
Directeurs de thèse :	Guy LIBOUREL	INPL-ENSG-CRPG, Nancy
	Jean CARIGNAN	CRPG, Nancy
Invités :	Jean-Pierre HAMON	HAGANIS, Metz
	Emmanuel FIANI	ADEME, Angers

Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques - UPR 2300



Remerciements

Au terme de ce travail, je tiens à remercier toutes les personnes qui directement ou indirectement ont participé à sa réalisation.

Je remercie John Ludden, ex-directeur du Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, et Bernard Marty, actuel directeur de ce même centre de m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire.

Je tiens à remercier plus particulièrement Guy Libourel et Jean Carignan mes codirecteurs de thèse de m'avoir d'abord proposé ce sujet et d'en avoir assumé le suivi. Je les remercie particulièrement pour tout le savoir qu'ils m'ont transmis et pour la confiance qu'ils m'ont portée tout au long de ce travail.

Je tiens à exprimer ma gratitude envers Jean-Yves Bottero et Bernard Dupré d'avoir manifesté autant d'enthousiasme envers mon travail en acceptant d'en être rapporteur. Merci également à Jacques Yvon et à Mark Rehkämper d'avoir accepté le rôle d'examineur.

Je remercie Emmanuel Fiani, Jean-Pierre Hamon, Gérard Benchétrit, Thierry Godard et Claude Wanlin pour les questions qu'ils ont su poser au cours de ce travail et pour le dévouement dont ils ont parfois fait preuve pour me fournir des informations essentielles et messieurs Jost et Simon qui se sont également investit pour ce travail aux moments opportuns.

Je tiens à remercier Luc, Jitka, Danièle, Christiane, Christine, Maité, Raphaëlle, Laure, Carole, Julien, Pascal, Jacques, Delphine et Jean pour m'avoir permis de naviguer librement autour d'eux et pour leur patience envers moi et mes analyses. Que Luc soit également remercié pour ces précieux conseils en chimie et pour avoir activement participer à l'échantillonnage des nombreux lichens, identifiés ensuite par Jonathan (merci !).

Un grand merci à Jean-Claude pour avoir mis à disposition tout son savoir technique dans la résolution de problèmes apparemment insolubles et sans qui, mené à bien ce travail aurait été long et fastidieux.

Je remercie également Alain Kholer, Thérèse Lhomme, Odile Barrès et particulièrement Isabelle Bihannic pour les diverses analyses et interprétations.

Merci à l'équipe des trois (Céline, Christiane et Catherine) d'avoir toujours été de bonne humeur (quoique...) mais surtout pour leur aide précieuse dans de nombreuses préparations et notamment pour l'approvisionnement permanent en matériel divers.

Merci à Béatrice, Stéphanie, Nathalie, Christian, Etienne, Marc et tous les autres pour les discussions scientifiques ou non que nous avons eues. Ce fut également un plaisir de presque toujours trouver la porte ouverte lorsque le besoin s'en faisait sentir.

Manu, Jean-Marc, Caroline, Bruno, Isabelle, Cathy, Valérie, Martine, Odile et Jacques que vous soyez du service général, de la comptabilité, de la bibliothèque, du secrétariat ou de l'imprimerie, merci pour l'aide technique sur tous les plans que vous avez pu apporter à cette thèse.

Je tiens également à remercier tous les thésards et post docs (Yves, Elsa, Valier, PH, Mark, Laure, Andréas, Agnès, Sandra, Ewan, Mathieu, Nicolas, Fabien, Reika, Céline, Maxence, Alice, Eric, Sophie, Francesca, Sandrine...) ainsi que Laurent, Claire, Denis, Michel, Gaston et tous ceux que je n'ai pas nommé, avec lesquels nous avons eu de grands moments de discussions qui ont su détendre l'atmosphère. Merci particulièrement à Sandrine d'avoir partagés quelques durs moments autour de l'Isoprobe.

Mes parents et mes proches ont grandement contribué au parcours qui m'amène à écrire ces remerciements alors à tous, un grand merci.

Enfin, Séverine, je te remercie pour la patience dont tu as fais preuve tout au long de ce travail et particulièrement les derniers mois. Je remercie Renaud pour sa joie de vivre. Merci à vous deux pour le bonheur que vous m'apporter.

à Séverine,
à Renaud,
à Pierre,

Table des matières

TABLE DES FIGURES.....	10
TABLE DES TABLEAUX	17
RÉSUMÉ	21
INTRODUCTION GÉNÉRALE	23
CHAPITRE I : RAPPEL SUR LES ORDURES MÉNAGÈRES ET FONCTIONNEMENT DE L'USINE DE VALORISATION ÉNERGÉTIQUE	31
1. Définition des ordures ménagères.....	32
2. Composition des ordures ménagères	32
3. L'origine des polluants dans les ordures ménagères	33
4. Le traitement des ordures ménagères	35
5. L'incinération	36
5.1. Généralités	36
5.2. L'usine de valorisation énergétique (UVE) de Metz.....	37
5.2.1 Stockage des déchets	37
5.2.2. Les fours : de l'alimentation à la combustion des déchets.....	38
5.2.3. L'épuration des fumées	40
6. Problèmes liés à l'incinération.....	42
7. Références	45
CHAPITRE II- PROTOCOLES ANALYTIQUES	47
1. Analyses minéralogiques.....	48
1.1. Diffraction des rayons X (DRX)	48
1.2. La microscopie électronique à balayage (MEB)	48
1.3. La spectroscopie Raman.....	49
1.4. La spectroscopie InfraRouge.....	49
2. Analyses chimiques	49
2.1. Les valeurs de contrôle sur les matériaux de référence	50
2.2. Les valeurs des blancs	51
2.3. La granulométrie des poudres de lichens	52
3. Analyses isotopiques	53
3.1. Spectromètre de masse multicollecteurs couplé à une source plasma induite (MC-ICP-MS).....	53
3.1.1. De la solution à l'ionisation.....	54
3.1.2. De la cellule de collision hexapôle au système de collection.....	56
3.2. Le fractionnement de masse instrumental	58
3.3. Les analyses isotopiques du Zn	59
3.4. Les analyses isotopiques du Plomb	67
3.5. Les analyses isotopiques du cadmium.....	72
4. Références	92
CHAPITRE III : CARACTÉRISATION MINÉRALOGIQUE ET CHIMIQUE DES EFFLUENTS DE L'INCINÉRATEUR.....	99
1. Echantillonnage	99
1.1. Prélèvement des cendres et des REFIOM	99
1.2. Prélèvement des Mâchefers.....	99
1.3. Prélèvement des émissions (gaz + particules)	99
2. La minéralogie des effluents	99
2.1. Les mâchefers	99
2.2. Les cendres volantes	99
2.3. Les REFIOM des filtres au coke de lignite et au bicarbonate de sodium	99
2.4. Les émissions particulières à la cheminée	99
2.5. A la recherche des phases porteuses des métaux lourds	99

3. La composition chimique des effluents.....	99
3.1. La composition chimique des cendres volantes.....	99
3.2. La composition chimique des REFIOM.....	99
3.3. La composition chimique des MIOM.....	99
3.4. La composition chimique des émissions.....	99
3.4.1. La phase gazeuse.....	99
3.4.2. La phase particulaire.....	99
3.4.3. Flux élémentaire des métaux à la sortie de la cheminée de l'UVE.....	99
4. Conclusions.....	99
5. Références.....	99

CHAPITRE IV : COMPORTEMENT MINÉRALOGIQUE, CHIMIQUE ET ISOTOPIQUE DES ÉLÉMENTS AU SEIN DE L'INCINÉRATEUR..... 99

1. L'évolution minéralogique.....	99
2. Le comportement chimique.....	99
3. Le comportement isotopique des éléments.....	99
3.1. Le comportement isotopique du Pb dans les effluents de l'UVE.....	99
Les cendres et les REFIOM.....	99
Les solutions de lessivage et les résidus de lessivage.....	99
Les émissions et les MIOM.....	99
3.2. Le comportement isotopique du Cd et du Zn dans les effluents de l'UVE.....	99
3.2.1. Le cadmium.....	99
3.2.2. Le Zinc.....	99
Les cendres et les REFIOM.....	99
Les émissions et les MIOM.....	99
Test de fractionnement isotopique du Zn à l'évaporation.....	99
3.2.3. Interprétations des compositions isotopiques des effluents.....	99
L'évaporation.....	99
La condensation.....	99
4. Conclusions.....	99
5. Références.....	99

CHAPITRE V : L'ÉTAT INITIAL DE L'ENVIRONNEMENT DE L'AGGLOMÉRATION MESSINE ... 99

1. Atmospheric pollutant dispersal around an urban area using trace metal concentrations and Pb isotopic compositions in epiphytic lichens.....	99
1.1. Abstract.....	99
1.2. Introduction.....	99
1.3. Materials and methods.....	99
Settings and sampling.....	99
Trace metal concentrations.....	99
Isotopic analyses.....	99
1.4. Results.....	99
Trace elements.....	99
Lead isotopes.....	99
1.5. Discussion.....	99
1.6. Conclusions.....	99
Acknowledgements.....	99
2. Etude isotopique du Zn.....	99
3. Références.....	99

CHAPITRE VI : SUIVI DE L'IMPACT ENVIRONNEMENTAL DE L'USINE DE VALORISATION ÉNERGÉTIQUE..... 99

1. Echantillonnage.....	99
2. Les résultats.....	99
3. Interprétations.....	99
3.1. Le Plomb.....	99
3.2. Le zinc.....	99
4. Conclusions.....	99
5. Références.....	99

CHAPITRE VII : APPLICATION DES ISOTOPES DU CADMIUM AU TRAÇAGE ENVIRONNEMENTAL..... 99

1. Contexte.....	99
1.1. Localisation.....	99

1.2. Travaux antérieurs.....	99
2. <i>Echantillonnage</i>	99
3. <i>Analyses</i>	99
3.1. Analyses élémentaires.....	99
3.2. Analyses isotopiques.....	99
4. <i>Résultats</i>	99
4.1. Compositions élémentaires en Cd.....	99
4.2. Compositions isotopiques en Cd.....	99
3. <i>Discussions et conclusion</i>	99
5. <i>Références</i>	99
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES.....	99
ANNEXE 1 : ANALYSES CHIMIQUES DES CENDRES VOLANTES ET REFIOU 99	99
ANNEXE 2 : LEAD ISOTOPIC COMPOSITION OF FLY ASH AND FLUE GAS RESIDUES FROM MUNICIPAL SOLID WASTE COMBUSTORS IN FRANCE : IMPLICATIONS FOR ATMOSPHERIC LEAD SOURCE TRACING..... 99	99

Table des figures

Introduction

FIGURE I : LOCALISATION DE L'UVE DE L'AGGLOMÉRATION MESSINE PAR RAPPORT À LA VILLE DE METZ. ECHELLE 1 : 25000	25
--	----

Chapitre I

FIGURE I - 1 : COMPOSITION EN POIDS HUMIDE DES ORDURES MÉNAGÈRES EN FRANCE EXPRIMÉE EN % RELATIVEMENT AU TOTAL (ADEME, 2000).....	33
FIGURE I - 2 : RÉPARTITION (%) DES DIFFÉRENTS TYPES DE TRAITEMENTS DES ORDURES MÉNAGÈRES (ADEME, 2002).	35
FIGURE I - 3 : RÉPARTITION DES EFFLUENTS ISSUS DE L'INCINÉRATION D'ORDURES MÉNAGÈRES.	37
FIGURE I - 4 : SCHÉMA DE L'USINE DE VALORISATION ÉNERGÉTIQUE (UVE) DE LA VILLE DE METZ.	39
FIGURE I - 5 : POINTS DE PRÉLÈVEMENT DES CENDRES VOLANTES (1-5 ET TOT) ET DES REFIOM (CL-BI) PRINCIPAUX OBJETS DE CETTE ÉTUDE. LES POINTS DE PRÉLÈVEMENTS SONT SITUÉS TOUT AU LONG DU PARCOURS DE TRAITEMENT DES FUMÉES. LA TEMPÉRATURE APPROXIMATIVE RÉGNANT EN DIVERS POINTS AU SEIN DE L'INCINÉRATEUR EST ÉGALEMENT REPORTÉE.	40
FIGURE I - 6 : DÉCROISSANCE DE LA TEMPÉRATURE AU SEIN DE L'INCINÉRATEUR DEPUIS LE FOUR JUSQU'À L'ÉMISSION DANS L'ATMOSPHÈRE PAR LES CHEMINÉES.	42

Chapitre II

FIGURE II - 1 : COUPE SCHÉMATIQUE D'UNE MC-ICP-MS TYPE ISOPROBE, MODIFIÉ D'APRÈS UN DOCUMENT GV INSTRUMENTS.	54
FIGURE II - 2 : SCHÉMA GÉNÉRAL DE LA SOURCE PLASMA DE L'ISOPROBE, MODIFIÉ D'APRÈS UN DOCUMENT GV INSTRUMENTS.	55
FIGURE II - 3 : COUPE SCHÉMATIQUE DE L'INTERFACE ET DE LA CELLULE DE COLLISION HEXAPÔLE DE L'ISOPROBE, MODIFIÉ D'APRÈS UN DOCUMENT GV INSTRUMENTS.....	57
FIGURE II - 4 : REPRÉSENTATION DE LA SÉQUENCE D'ANALYSE DES ISOTOPES DU ZINC. LES INTERFÉRENCES ISOBARIQUES SONT ÉGALEMENT INDIQUÉES. L'ABONDANCE DE CHAQUE ISOTOPE ET INTERFÉRENT EST AUSSI REPORTÉE.	60
FIGURE II - 5 : ELUTION DU ZN LORS DE LA SÉPARATION PAR RÉSINE ANIONIQUE MACROPOREUSE ÉCHANGEUSE D'IONS AGMP1.....	61
FIGURE II - 6 : ÉVOLUTION DU RAPPORT $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ MESURÉ POUR LA SOLUTION DE RÉFÉRENCE ZN JMC LYON EN FONCTION DU TEMPS SUR DEUX SESSIONS DIFFÉRENTES. LA VARIATION TOTALE DE CE RAPPORT REPRÉSENTE ENVIRON $\delta^{66}\text{Zn} = 1.5 \text{ ‰}$. EN A, SESSION D'UNE TRENTAINE D'HEURE SUR L'ISOPROBE AU CRPG. EN B, SESSION D'UNE QUINZAINE D'HEURE SUR LE PLASMA 54 DE LYON.	62
FIGURE II - 7 : DIAGRAMME SCHÉMATIQUE ILLUSTRANT LA TECHNIQUE DE NORMALISATION EXTERNE POUR LES ANALYSES ISOTOPIQUES DE ZN. LE CU EST UTILISÉ COMME ÉLÉMENT DOPANT. UNE RÉGRESSION LINÉAIRE EST CALCULÉE SUR LES SOLUTIONS DE RÉFÉRENCES AVANT DE CORRIGER LES MESURES EFFECTUÉES SUR LES ÉCHANTILLONS. LE BETA CU CALCULÉ POUR L'ÉCHANTILLON EST REPORTÉ SUR LA DROITE PERMETTANT D'OBTENIR LE BETA ZN CORRESPONDANT, LEQUEL SERA UTILISÉ POUR CORRIGER LES RAPPORTS MESURÉS.	63
FIGURE II - 8 : EFFET DU FER SUR LES MESURES DE COMPOSITION ISOTOPIQUE DE ZN.	64
FIGURE II - 9 : COMPARAISON DES VALEURS OBTENUES POUR LES MÊMES SOLUTIONS SUR L'ISOPROBE DE NANCY ET SUR LE PLASMA 54 DE LYON. LES RÉSULTATS MONTRANT UN BON ACCORD ENTRE LES DEUX JEUX DE MESURES. LA PENTE OBTENUE (0.99) EST PROCHE DE CELLE ATTENDUE DE 1.	66
FIGURE II - 10 : CHAÎNE DE DÉSINTÉGRATION RADIOACTIVE DE L'URANIUM ET DU THORIUM CONDUISANT À LA FORMATION DES ISOTOPES "STABLES" DU Pb DE MASSE 206, 207 ET 208.	67
FIGURE II - 11 : COEFFICIENT DE PARTAGE DU Pb SUR RÉSINE ANIONIQUE AG1X-8 EN FONCTION DES CONCENTRATIONS DE HBR ET HCL.	68
FIGURE II - 12 : RELATION ENTRE LES BIAS DE MASSE DU Tl ET DU Pb EXPRIMÉE SOUS FORME DE BETA Tl - BETA Pb. TOUT AU LONG D'UNE MÊME SESSION D'ANALYSE, UNE BONNE CORRÉLATION EST OBTENUE SUR LA	

SOLUTION DE RÉFÉRENCE (MÉLANGE DE SRM 981 Pb ET SRM 997 Tl) À PARTIR DE LAQUELLE LES ÉCHANTILLONS VONT ÊTRE CORRIGÉS. SUR CETTE FIGURE SONT ÉGALEMENT REPORTÉS LE BETA Tl DE DEUX ÉCHANTILLONS POUR DÉTERMINER LA CORRECTION DU BIAIS DE MASSE DU Pb.	69
FIGURE II - 13 : EXEMPLE DE L'ÉVOLUTION DU RAPPORT $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ MESURÉ AU COURS D'UNE SESSION ET DES VALEURS CORRIGÉES DU FRACTIONNEMENT INSTRUMENTAL. LES VALEURS OBTENUES APRÈS CORRECTIONS SONT JUSTES ET REPRODUCTIBLES.	70
FIGURE II - 14 : CADMIUM DATA ACQUISITION SCHEME. CONFIGURATION OF THE NINE FARADAY COLLECTORS MADE POSSIBLE TO MEASURE SEVEN Cd ISOTOPES AT MASSES, 106, 108, 110-114 AND TO MONITOR IN AND SN ISOCARIC INTERFERENCE AT MASSES, 115 AND 117	76
FIGURE II - 15 : CADMIUM ISOTOPIC VARIATION IN DIFFERENT FRACTIONS ELUTED DURING THE COLUMN CHEMISTRY ALONG WITH THE Cd CONCENTRATION IN THE FRACTIONS. A Cd ISOTOPIC FRACTIONATION IS INDUCED DURING THE PURIFICATION STEP BUT THE INTEGRATION OF THE DELTA Cd VALUES YIELDED THE EXPECTED RESULTS OF 0 ‰ WITHIN THE EXPERIMENTAL UNCERTAINTIES.....	85
FIGURE II - 16 : CADMIUM THREE ISOTOPE PLOTS FOR SAMPLES AND EXPERIMENTS PRESENTED IN THIS STUDY. ALL THE SAMPLES PLOT ON THE THEORETICAL MASS FRACTIONATION LINE (TF) WITHIN THE UNCERTAINTY. THE MEASURED SAMPLES ARE NOT AFFECTED BY SPECTRAL INTERFERENCES	86
FIGURE II - 17 : CADMIUM ISOTOPIC VARIATION IN DELTA $^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$ (‰) RELATIVE TO Cd SPEX REFERENCE SOLUTION OBTAINED FOR GEOLOGICAL REFERENCE MATERIALS AND ANTHROPOGENIC SAMPLES (SEE TEXT FOR SAMPLES DESCRIPTION). THE Cd ISOTOPIC VARIATIONS IN GEOLOGICAL REFERENCE MATERIALS EXIST BUT ARE OF LIMITED MAGNITUDE. SOME INDUSTRIAL PROCESSES MAY INTRODUCE A Cd ISOTOPIC FRACTIONATION AS REFLECTED BY THE DUSTS (VOLATILE PHASE) AND THE SLAG (RESIDUE PHASE) FROM A LEAD SMELTER.....	88

Chapitre III

FIGURE III - 1 : RÉCAPITULATIF DES DATES DE PRÉLÈVEMENT DES DIFFÉRENTS EFFLUENTS (MIOM, CENDRES ET REFIOM ET ÉMISSIONS PARTICULAIRES ET GAZEUSES) DE L'UVE DE METZ. L'ÉCHANTILLONNAGE DES MIOM EST REPRÉSENTÉ PAR LE TRAIT ÉPAIS. LES PRÉLÈVEMENTS DE CENDRES ET DES ÉMISSIONS, EN TRAIT PLEIN, SONT INDIFFÉRENCIÉS	99
FIGURE III - 2 : PRISE D'ÉCHANTILLON AU NIVEAU D'UNE TRÉMIE DE CENDRES VOLANTES DE L'UVE. L'ÉCHANTILLON PRÉSENT DANS LA PELLE REPRÉSENTE ENVIRON 200 G DE CENDRES VOLANTES.	99
FIGURE III - 3 : SCHÉMA DE LA LIGNE DE PRÉLÈVEMENT DE MÉTAUX À L'ÉMISSION EN PHASE GAZEUSE ET PARTICULAIRE.....	99
FIGURE III - 4 : MIOM DE L'UVE DE METZ.	99
FIGURE III - 5 : RÉPARTITION GRANULOMÉTRIQUE DES MIOM MODIFIÉE D'APRÈS DELVILLE (2003).....	99
FIGURE III - 6 : SPECTRES DE DIFFRACTION DES RAYONS X DE 6 MIOM DE L'UVE DE METZ. QZ : QUARTZ, CAL : CALCITE, GÈH : GÉHLÉNITE, HEM : HÉMATITE, WU : WÜSTITE, MAG : MAGNÉTITE. LA LIGNE EN POINTILLÉ SOULIGNE UN BOMBEMENT D'AMORPHISATION, LIÉ À LA PRÉSENCE DE VERRE.	99
FIGURE III - 7 : CENDRES VOLANTES DE L'UVE DE METZ. NOTER LA PRÉSENCE DES PARTICULES NOIRES CARBONÉES.....	99
FIGURE III - 8 : RÉPARTITION GRANULOMÉTRIQUE DES CENDRES D'ÉLECTROFILTRATION MODIFIÉ D'APRÈS LEFORESTIER ET LIBOUREL (1998).....	99
FIGURE III - 9 : DIFFRACTOGRAMMES DES RAYONS X D'UNE CENDRE VOLANTE NON LAVÉE. SYL : SYLVITE, HAL : HALITE, ANH : ANHYDRITE, CAL : CALCITE, QZ : QUARTZ. SEULES LES RAIES LES PLUS INTENSES SONT NOMMÉES.....	99
FIGURE III - 10 : DIFFRACTOGRAMME DES RAYONS X DE LA FRACTION SÉPARÉE DE DENSITÉ INFÉRIEURE À 2.9. ANH : ANHYDRITE, QZ : QUARTZ, CAL : CALCITE, AN : ANORTHITE ET PER : PEROVSKITE. SEULES LES RAIES LES PLUS INTENSES SONT NOMMÉES.....	99
FIGURE III - 11 : DIFFRACTOGRAMME DES RAYONS X DE LA FRACTION SÉPARÉE DE DENSITÉ SUPÉRIEURE À 2.9. ANH : ANHYDRITE, CAL : CALCITE, HEM : HÉMATITE, PER : PEROVSKITE, TEN : THÉNARDITE, FELD : FELDSPATH ET SID : SIDÉROTIL. SEULES LES RAIES LES PLUS INTENSES SONT NOMMÉES.	99
FIGURE III - 12 : DIFFRACTOGRAMMES DES RAYONS X DES CENDRES LAVÉES PENDANT 1 h ET 24 h. ANH : ANHYDRITE, QZ : QUARTZ, RUT : RUTILE, CAL : CALCITE, GÈH : GÉHLÉNITE, HEM : HÉMATITE, PER : PEROVSKITE, BAS : BASSANITE. SEULES LES RAIES LES PLUS INTENSES ONT ÉTÉ NOMMÉES.	99
FIGURE III - 13 : PROPORTIONS PONDÉRALES DES PHASES DANS LES CENDRES D'ÉLECTROFILTRATION MODIFIÉ D'APRÈS LEFORESTIER ET LIBOUREL (1998).....	99
FIGURE III - 14 : REFIOM DE L'UVE DE METZ. EN A) REFIOM CL, ISSU DU FILTRE À MANCHE AU COKE DE LIGNITE ET EN B) REFIOM Bi, ISSU DU FILTRE À MANCHE AU BICARBONATE DE SODIUM.	99

FIGURE III - 15 : DIFFRACTOGRAMME DES RAYONS X DES REFION. HAL : HALITE, SYL : SYLVITE, CAL : CALCITE, ANH : ANHYDRITE	99
FIGURE III - 16 : POURCENTAGE OBSERVÉ DE PARTICULES SUR UNE PARTIE D'UN FILTRE DE CHEMINÉE EN FONCTION DE LA GRANULOMÉTRIE	99
FIGURE III - 17 : PHOTO MEB EN ÉLECTRONS SECONDAIRES D'UN AGRÉGAT DE PARTICULE PROVENANT D'UN FILTRE CHEMINÉE. LA TENSION D'ACCÉLÉRATION EST 20 KV.	99
FIGURE III - 18 : SPECTRE MEB A) D'UNE PARTICULE DE SEL DE SODIUM (HALITE) ET B) D'UNE PARTICULE DE CARBONE ÉMISES PAR L'INCINÉRATEUR. LA TENSION D'ACCÉLÉRATION EST A) 20 KV ET B) 15KV. EN B) LA PRÉSENCE DE NA, CA ET K SUGGÈRE LA PRÉSENCE D'UN FELDSPATH.	99
FIGURE III - 19 : PHOTO MEB EN ÉLECTRONS SECONDAIRE ET SPECTRE ASSOCIÉ D'UNE PARTICULE PORTEUSE DE Pb, ÉMISE PAR L'INCINÉRATEUR. LA TENSION D'ACCÉLÉRATION EST 20 KV.....	99
FIGURE III - 20 : SPECTRES RAMAN METTANT EN ÉVIDENCE LA PRÉSENCE A) DE CARBONE MAL ORGANISÉ, DE CALCITE ET B) D'HÉMATITE.	99
FIGURE III - 21 : SPECTRE OBTENU PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE SUR UNE PARTICULE METTANT EN ÉVIDENCE LA PRÉSENCE D'EAU (TRAIT PLEIN) ET SUR FILTRE TÉFLON VIERGE (POINTILLÉS) SERVANT DE SUPPORT AUX PRÉLÈVEMENTS À LA CHEMINÉE	99
FIGURE III - 22 : TITRIMÈTRE AUTOMATIQUE UTILISÉ POUR LE MAINTIEN DU pH CONSTANT DURANT LES EXPÉRIENCES DE LESSIVAGE.	99
FIGURE III - 23 : POURCENTAGE DE Ca, Na, K, Cd, Pb ET Zn MIS EN SOLUTION ENTRE 1 H ET 24 H DE LESSIVAGE À pH CONSTANT DE 5 ET EN AGITATION PERMANENTE.....	99
FIGURE III - 24 : DISTRIBUTION DES ESPÈCES DU Cd LORS DE LA CONDENSATION À L'ÉQUILIBRE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE (K).	99
FIGURE III - 25 : VUE DE LA CHEMINÉE DE L'UVE AVEC VISUALISATION DES DIFFÉRENTS PARAMÈTRES MESURÉS EN CONTINU. PARMIS EUX, LA QUANTITÉ DE POUSSIÈRES ET LES ÉMISSIONS GAZEUSES.	99
FIGURE III - 26 : COMPARAISON DE LA TENEUR ÉLÉMENTAIRE DE LA MOYENNE DES CENDRES VOLANTES AVEC LES TENEURS MOYENNES DE LA CROÛTE CONTINENTALE SUPÉRIEURE (TAYLOR ET MCLENNAN, 1995) EN FONCTION DE LA VOLATILITÉ DES ÉLÉMENTS. LES RAPPORTS SUPÉRIEURS À 1 INDIQUE UN ENRICHISSEMENT DANS LES CENDRES VOLANTES.....	99
FIGURE III - 27 : COMPARAISON DE LA TENEUR ÉLÉMENTAIRE MOYENNE DES CENDRES VOLANTES AVEC LA MOYENNE OBTENUE SUR DES CENDRES D'ÉLECTROFILTRATION PRÉLEVÉES DANS D'AUTRES INCINÉRATEURS (LEFORESTIER ET LIBOUREL, 1998).	99
FIGURE III - 28 : COMPARAISON DE LA TENEUR ÉLÉMENTAIRE DES REFION AVEC LES TENEURS MOYENNES DE LA CROÛTE CONTINENTALE SUPÉRIEURE (TAYLOR ET MCLENNAN, 1995). LES RAPPORTS SUPÉRIEURS À 1 INDICENT UN ENRICHISSEMENT DANS LES REFION.....	99
FIGURE III - 29 : COMPARAISON DE LA TENEUR ÉLÉMENTAIRE DES REFION AVEC LA TENEUR MOYENNE DES CENDRES. LES RAPPORTS SUPÉRIEURS À 1 INDICENT UN ENRICHISSEMENT DANS LES REFION.....	99
FIGURE III - 30 : COMPARAISON DES REFION DE CE TRAVAIL AVEC LES GÂTEAUX DE FILTRATION D'UNE AUTRE ÉTUDE (LE FORESTIER ET LIBOUREL, 1998).	99
FIGURE III - 31 : COMPOSITION CHIMIQUE MOYENNE DES MIOM DE METZ NORMALISÉ À LA CROÛTE CONTINENTALE SUPÉRIEURE MOYENNE. UN RAPPORT SUPÉRIEUR À 1 INDIQUE UN ENRICHISSEMENT DANS LES MIOM PAR RAPPORT À LA CROÛTE CONTINENTALE.	99
FIGURE III - 32 : TENEUR MOYENNE DES ÉCHANTILLONS DE CENDRE VOLANTE ET DE REFION NORMALISÉ À LA TENEUR MOYENNE DES MIOM. ECH. REPRÉSENTE LES CONCENTRATIONS DES CENDRES OU DES REFION.	99
FIGURE III - 33 : CONCENTRATION DES ÉMISSIONS NORMALISÉES À LA CROÛTE CONTINENTALE SUPÉRIEURE. LE TRACÉ DES REFION EST REPORTÉ POUR COMPARAISON. X REPRÉSENTE LA CONCENTRATION DES ÉMISSIONS OU DES REFION.	99
FIGURE III - 34 : PART DES ÉLÉMENTS LES PLUS NOCIFS DANS LES ORDURES MÉNAGÈRES (OM) EXPRIMÉE EN KG / TONNE D'ORDURES MÉNAGÈRES ET EN TONNE / AN. LES VALEURS ENTRE PARENTHÈSES SONT LES VALEURS CALCULÉES.	99

Chapitre IV

FIGURE IV - 1 : POINTS DE PRÉLÈVEMENT DES CENDRES VOLANTES DES TRÉMIES (1-5) CONSTITUANT LA CENDRE VOLANTE TOTALE (TOT), DES REFION (CL-BI) ET DE L'ÉCHANTILLON DE DÉCOLMATAGE (D).....	99
FIGURE IV - 2 : CONTRIBUTION À LA CENDRE TOTALE DE CHAQUE CENDRE PRÉLEVÉE DANS LES TRÉMIES 1 À 5, EXPRIMÉE EN TERME DE POURCENTAGE POIDS.	99
FIGURE IV - 3 : DIFFRACTOGRAMMES DE RAYONS X DES ÉCHANTILLONS DU 25/07/03, PRÉLEVÉS DE LA TRÉMIE 1 À LA TRÉMIE 5, AVANT ET APRÈS LESSIVAGE DE 24H À pH = 5. ANH : ANHYDRITE, CAL : CALCITE, HAL :	

HALITE, SYL : SYLVITE, QZ : QUARTZ, HEM : HÉMATITE, GEH : GÉHLÉNITE, GYP : GYPSE, BASS : BASSANITE, TH : THÉNARDITE.....	99
FIGURE IV - 4 : ECHANTILLON DE DÉCOLMATAGE ISSU DE LA PELLE DE LA TRÉMIE 2.....	99
FIGURE IV - 5 : DIFFRACTOGRAMME DE L'ÉCHANTILLON DE DÉCOLMATAGE DU 15/01/03. ANH : ANHYDRITE, SYL : SYLVITE, HAL : HALITE.....	99
FIGURE IV - 6 : RAPPORT DE LA CONCENTRATION CALCULÉE À PARTIR DE LA PROPORTION ESTIMÉE DE CHAQUE TRÉMIE SUR LA CONCENTRATION MESURÉE DANS L'ÉCHANTILLON TOTAL. LES ÉLÉMENTS SONT CLASSÉS EN FONCTION DE LEUR VOLATILITÉ (ALLÈGRE ET AL., 2001).....	99
FIGURE IV - 7 : COMPARAISON DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES TRÉMIES À LA COMPOSITION DE LA CENDRE TOTALE (TRAIT PLEIN). X REPRÉSENTE A) LES TRÉMIES 1 À 3 ET B) LES TRÉMIES 4 À CL. LA DISPERSION EST ÉGALEMENT REPRÉSENTÉE PAR LES MINIMA ET MAXIMA (TRAITS TIRÉTÉS). LES ÉLÉMENTS SONT CLASSÉS PAR ORDRE DE VOLATILITÉ CROISSANTE (ALLÈGRE ET AL., 2001).....	99
FIGURE IV - 8 : EVOLUTION DE LA CONCENTRATION MOYENNE DE Zr DANS LES DIFFÉRENTS ÉCHANTILLONS DE CENDRES VOLANTES ET DE REFIOM PRÉLEVÉS AU SEIN DE L'INCINÉRATEUR.	99
FIGURE IV - 9 : EVOLUTION DE LA CONCENTRATION MOYENNE DE Pb DANS LES DIFFÉRENTS ÉCHANTILLONS DE CENDRES VOLANTES ET DE REFIOM PRÉLEVÉS AU SEIN DE L'INCINÉRATEUR.	99
FIGURE IV - 10 : EVOLUTION DE LA CONCENTRATION MOYENNE DE Hg (NG/G) DANS LES DIFFÉRENTS ÉCHANTILLONS DE CENDRES VOLANTES ET DE REFIOM PRÉLEVÉS AU SEIN DE L'INCINÉRATEUR.	99
FIGURE IV - 11 : EVOLUTION DE LA CONCENTRATION DU Cu DANS LES DIFFÉRENTS ÉCHANTILLONS DE CENDRES VOLANTES ET REFIOM.....	99
FIGURE IV - 12 : RÉPARTITION DES ÉLÉMENTS AU SEIN DE L'INCINÉRATEUR PAR RAPPORT À LEUR CONCENTRATION TOTALE. LE CALCUL EST EFFECTUÉ EN PONDÉRANT LA CONCENTRATION MESURÉE PAR LA CONTRIBUTION MASSIQUE MASSE DE CHAQUE ÉCHANTILLON. LES ÉLÉMENTS SONT CLASSÉS EN FONCTION DE LEUR VOLATILITÉ (ALLÈGRE ET AL., 2001).....	99
FIGURE IV - 13 : PROFIL D'ÉVOLUTION DU RAPPORT Pb/Zr DES ÉCHANTILLONS. CE DIAGRAMME PERMET D'AVOIR ACCÈS À LA PROPORTION GAZ - PARTICULES DU Pb DANS L'ÉCHANTILLON.	99
FIGURE IV - 14 : VARIATION DE LA CONCENTRATION DE Hg ET DE LA TEMPÉRATURE AU SEIN DE L'UVE. LA TEMPÉRATURE DE CONDENSATION DU Hg MÉTAL EST INDIQUÉE PAR LE TRAIT EN POINTILLÉS.....	99
FIGURE IV - 15 : COMPOSITION CHIMIQUE DE L'ÉCHANTILLON DE DÉCOLMATAGE NORMALISÉ À CELLE DE LA CENDRE DE LA TRÉMIE 2 POUR LE 15/01/03. LES ÉLÉMENTS SONT CLASSÉS EN FONCTION DE LEUR VOLATILITÉ (ALLÈGRE ET AL., 2001).....	99
FIGURE IV - 16 : POURCENTAGE DE Pb ET DE Ge LESSIVÉ EN FONCTION DE LA CONCENTRATION DE DÉPART DANS LES CENDRES DES DIFFÉRENTES TRÉMIES.	99
FIGURE IV - 17 : POURCENTAGE LESSIVÉ PAR RAPPORT À LA COMPOSITION DE DÉPART PRÉSENTÉE EN ANNEXE 1 EN FONCTION DE LA POSITION D'ÉCHANTILLONNAGE DE LA CENDRE.....	99
FIGURE IV - 18 : RAPPORT ISOTOPIQUE $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ EN FONCTION DE LA CONCENTRATION DANS LES ÉCHANTILLONS DE CENDRES VOLANTES ET REFIOM EXCEPTION FAÎTES DES ÉCHANTILLONS ISSUS DES REFIOM DU FILTRE AU BICARBONATE DE SODIUM. AUCUNE CORRÉLATION N'EST VISIBLE ENTRE LA COMPOSITION ISOTOPIQUE ET LA CONCENTRATION DE Pb. LA MOYENNE DU RAPPORT $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ CALCULÉE SUR TOUS LES ÉCHANTILLONS EST DE 1.152 ± 0.005 (2*ÉCART TYPE). L'ERREUR ANALYTIQUE EST INCLUSE DANS LE POINT.	99
FIGURE IV - 19 : RAPPORT $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ MESURÉ DANS LES ÉCHANTILLONS DE L'INCINÉRATEUR. L'ÉCART TYPE SUR LA MOYENNE DE LA COMPOSITION ISOTOPIQUE DES DIFFÉRENTS JOURS REFLÈTE LA VARIABILITÉ. IL N'Y A CEPENDANT PAS DE VARIATION SYSTÉMATIQUE ENTRE LES ÉCHANTILLONS.	99
FIGURE IV - 20 : RAPPORT $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ DANS LES SOLUTIONS DE LESSIVAGE, DANS UN RÉSIDU ASSOCIÉ ET DANS LA CENDRE TOTALE DU 25/07/03 (AUTRE ALIQUOTE) AVANT LESSIVAGE EN FONCTION DU TEMPS DE LESSIVAGE.	99
FIGURE IV - 21 : RAPPORT $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ DANS LES SOLUTIONS DE LESSIVAGE DES CENDRES DU 25/07/03 ET DANS TROIS DE LEURS RÉSIDUS. L'ERREUR ANALYTIQUE EST INCLUSE DANS LE POINT. LA COMPOSITION ISOTOPIQUE D'UNE AUTRE ALIQUOTE DES CENDRES INITIALES EST REPORTÉE POUR COMPARAISON.	99
FIGURE IV - 22 : RAPPORT $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ DANS DES ÉCHANTILLONS DE PHASE GAZEUSE ET DANS UN ÉCHANTILLON DE PHASE PARTICULAIRE ASSOCIÉ À UN PRÉLÈVEMENT GAZEUX, PRÉLEVÉS DIRECTEMENT À LA CHEMINÉE DE L'UVE.....	99
FIGURE IV - 23 : COMPOSITION ISOTOPIQUE DE Cd DANS LES ÉCHANTILLONS ISSUS DE L'UVE DE METZ POUR DEUX JOURS DE PRÉLÈVEMENT DIFFÉRENTS.....	99
FIGURE IV - 24 : COMPOSITION ISOTOPIQUE DU Cd EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN Cd DANS LES ÉCHANTILLONS DE CENDRES DES TRÉMIES 1 À 5.	99
FIGURE IV - 25 : COMPOSITION ISOTOPIQUE DU Cd DANS LES SOLUTIONS DE LESSIVAGE DE LA CENDRE TOTALE DU 25/07/03 EN FONCTION DU TEMPS DE LESSIVAGE DE LA CENDRE LA COMPOSITION ISOTOPIQUE DE LA CENDRE TOTALE EST REPORTÉE POUR COMPARAISON.....	99

FIGURE IV - 26 : COMPOSITION ISOTOPIQUE DE CD DE LA CENDRE INITIALE, DE LA SOLUTION DE LESSIVAGE ET DU RÉSIDU ASSOCIÉ DU 25/07/03 POUR CHAQUE TRÉMIE.....	99
FIGURE IV - 27 : COMPOSITION ISOTOPIQUE DE ZN DANS LES ÉCHANTILLONS ISSUS DE L'UVE DE METZ POUR TROIS JOURS DE PRÉLÈVEMENT DIFFÉRENTS.	99
FIGURE IV - 28 : COMPOSITION ISOTOPIQUE DU ZN EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN ZN DANS LES CENDRES DES TRÉMIES 1 À 5.....	99
FIGURE IV - 29 : COMPOSITION ISOTOPIQUE DU ZN DANS LES SOLUTIONS DE LESSIVAGE SUCCESSIFS DE LA CENDRE TOTALE DU 25/07/03 EN FONCTION DU TEMPS. CHAQUE MATÉRIEL ANALYSÉ EST REPRÉSENTATIF D'UNE ALIQUOTE DIFFÉRENTE.....	99
FIGURE IV - 30 : COMPOSITION ISOTOPIQUE DE ZN DE LA CENDRE TOTALE, DE LA SOLUTION DE LESSIVAGE ET DU RÉSIDU ASSOCIÉ DU 25/07/03 POUR CHAQUE TRÉMIE.....	99
FIGURE IV - 31 : COMPOSITION ISOTOPIQUE DU ZN DANS LES CENDRES RÉSIDUELLES D'ÉVAPORATION À 1500°C, EN FONCTION DU POURCENTAGE DU ZN ÉVAPORÉ.....	99
FIGURE IV - 32 : VARIATION DE LA COMPOSITION ISOTOPIQUE DE ZN DE L'ÉCHANTILLON SOLIDE EN FONCTION DU TAUX D'ÉVAPORATION DU ZN. LES MODÉLISATIONS DE L'ÉVAPORATION À L'ÉQUILIBRE EN FONCTION DE DIFFÉRENTS COEFFICIENTS DE FRACTIONNEMENTS SONT REPORTÉES.	99
FIGURE IV - 33 : EXEMPLE DE FRACTIONNEMENT ISOTOPIQUE DU RAPPORT $^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$ DANS LE CONDENSAT, ENGENDRÉ PAR CONDENSATION À L'ÉQUILIBRE OU CINÉTIQUE, EN FONCTION DE LA FRACTION DE CD CONDENSÉ (F).....	99
FIGURE IV - 34 : ILLUSTRATION DU MODÈLE DE FRACTIONNEMENT CINÉTIQUE DU CD DANS L'UVE. LES ÉCHELLES SONT CHOISIES DE FAÇON ARBITRAIRE.....	99
FIGURE IV - 35 : COMPOSITION ISOTOPIQUE DU ZN EN FONCTION DE LA COMPOSITION ISOTOPIQUE DU CD DANS LES MÊMES ÉCHANTILLONS DE CENDRES.....	99
FIGURE IV - 36 : SYNTHÈSE GRANULOMÉTRIQUE ET MINÉRALOGIQUE DES EFFLUENTS DE L'UVE.....	99
FIGURE IV - 37 : SYNTHÈSE DE LA CHIMIE DES EFFLUENTS DE L'UVE.	99
FIGURE IV - 38 : SYNTHÈSE DES COMPOSITIONS ISOTOPIQUES DES EFFLUENTS DE L'UVE.	99

Chapitre V

FIGURE V - 1 : EXEMPLE D'UN LICHEN ÉPIPHYTE (<i>EVERNIA PRUNASTRI</i>) SIMILAIRE À CEUX UTILISÉS POUR CETTE ÉTUDE.....	99
FIGURE V - 2 : CONCENTRATION MOYENNE DES ÉLÉMENTS DANS LES LICHENS NORMALISÉE À LA CONCENTRATION DE LA CROÛTE CONTINENTALE SUPÉRIEURE. LES VALEURS MINIMALES ET MAXIMALES SONT ÉGALEMENT INDIQUÉES.....	99
FIGURE V - 3 : LOCALISATION OF THE STUDIED AREA, MAJOR WIND DIRECTIONS, INDUSTRIAL VALLEY (METALLURGY AND POWER PLANT) AND SAMPLING SITES.	99
FIGURE V - 4 : MAPS OF THE CU, ZN, CD AND PB CONCENTRATION DISTRIBUTION ($\mu\text{g/g}$) MEASURED IN LICHENS.	99
FIGURE V - 5 : S-N CROSS-SECTIONS SHOWING Pb EF A) AND Pb ISOTOPIC COMPOSITION B) VS THE DISTANCE (KM) FROM THE CITY CENTRE. A) AN INCREASE OF THE EF TOWARDS THE CITY CENTRE IS OBSERVED. B) THE $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ RATIO SHOWS A LARGE VARIATION FROM 1.155 TO 1.135.	99
FIGURE V - 6 : A) ALL THE LICHEN DATA IN A $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ VS $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ DIAGRAM. UNLEADED GASOLINE FROM ROY 1996 AND THIS STUDY AND FRENCH MEAN INDUSTRIAL LEAD FIELD FROM MONNA ET AL. 1997, CARIGNAN ET AL. 2005, AS DEFINED BY MUNICIPAL SOLID WASTE COMBUSTORS (MSWC) MATERIALS. ESPL (EUROPEAN STANDARD LEAD POLLUTION) LINE AND Pb INDUSTRIAL LINE ARE FROM HAACK ET AL. 2002, 2003. B) LICHENS DATA IN A $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ VS I/Pb DIAGRAM. MIXING BETWEEN SOURCES HAVING DIFFERENT LEAD ISOTOPIC RATIOS AND Pb CONCENTRATIONS ARE INVOLVED TO EXPLAIN THE DATA DISTRIBUTION.	99
FIGURE V - 7 : LICHENS DATA IN A $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ RATIO VS $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ DIAGRAM. ALSO SHOWN IN THE DIAGRAM ARE COMPOSITION FIELDS OF DIFFERENT POSSIBLE SOURCE MATERIALS : FRENCH MEAN INDUSTRIAL LEAD (CARIGNAN ET AL., 2005) AND OTHER INDUSTRIAL LEAD SUCH AS COAL POWER PLANT OR STEEL PLANT (VÉRON ET AL., 1999, CHIARADIA AND CUPELIN, 2000), CRUSTAL LEAD (ELBAZ-POULICHET ET AL., 1984), Pb SMELTER AND Fe-MN INDUSTRY (VÉRON ET AL., 1999), EUROPEAN LEADED GASOLINE (ROY, 1996, ALLEMAN, 1997, MONNA ET AL., 1997, VÉRON ET AL., 1999, CHIARADIA AND CUPELIN, 2000). FRENCH LEADED GASOLINE (MONNA ET AL., 1997), AND AEROSOLS COLLECTED NEAR A FRENCH HIGHWAY (VÉRON ET AL., 1999) PLOT ON THE HIGH $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ TREND DEFINE BY LICHENS.	99
FIGURE V - 8 : $\delta^{66}\text{Zn}$ EN FONCTION DE $\delta^{68}\text{Zn}$ POUR LES ÉCHANTILLONS DE LICHENS. LA DROITE DE FRACTIONNEMENT DE MASSE THÉORIQUE $\delta^{66}\text{Zn} = 0.5 * \delta^{68}\text{Zn}$ EST ÉGALEMENT REPORTÉE	99
FIGURE V - 9 : DISTRIBUTION DU $\delta^{66}\text{Zn}$ DANS LES LICHENS. LA MOYENNE ET LA MÉDIANE SONT ÉGALEMENT REPORTÉES. ELLES SONT IDENTIQUES À L'INCERTITUDE PRÈS.	99

FIGURE V - 10 : COMPOSITION ISOTOPIQUE DE ZN DES LICHENS LE LONG D'UNE COUPE SUD-NORD PASSANT PAR LE CENTRE VILLE.....	99
FIGURE V - 11 : VARIATION DE LA COMPOSITION ISOTOPIQUE DE ZN DANS LES LICHENS EN FONCTION DE L'INVERSE DE SA CONCENTRATION.....	99

Chapitre VI :

FIGURE VI - 1 : CONCENTRATION MOYENNE DES ÉLÉMENTS DANS LES LICHENS DE 2001 ET 2003 NORMALISÉE À LA CONCENTRATION DE LA CROÛTE CONTINENTALE SUPÉRIEURE. LE MINIMUM ET MAXIMUM DES LICHENS DE 2003 SONT ÉGALEMENT REPORTÉS.....	99
FIGURE VI - 2 : VARIATION DU RAPPORT MOYEN DES ÉLÉMENTS (X) NORMALISÉ À L'AL ENTRE 2003 ET 2001. LA BANDE GRISÉE REPRÉSENTE UN INTERVALLE DE 20 % DE VARIATION ENTRE 2003 ET 2001.....	99
FIGURE VI - 3 : VARIATION ENTRE 2001 ET 2003 DE CERTAINS MÉTAUX MESURÉS DANS LES LICHENS PROVENANT DU MÊME SITE D'ÉCHANTILLONNAGE. X FAIT RÉFÉRENCE AUX DIFFÉRENTS ÉLÉMENTS. LES TRIANGLES SYMBOLISENT LA MÉDIANE.....	99
FIGURE VI - 4 : RÉPARTITION DU FACTEUR D'ENRICHISSEMENT DU Pb ET DU ZN DANS LES LICHENS DE 2003 ET DE 2001.....	99
FIGURE VI - 5 : FACTEUR D'ENRICHISSEMENT EN Pb ET EN ZN DES LICHENS DE 2001 EN FONCTION DU FACTEUR D'ENRICHISSEMENT DES LICHENS DE 2003. LE TRAIT PLEIN REPRÉSENTE LA LIGNE DE NON-VARIATION ET LES TRAIT POINTILLÉS UNE ENVELOPPE DE 20 % SUR CETTE LIGNE. LES POINTS REMPLIS CORRESPONDENT AUX LICHENS MONTRANT UNE AUGMENTATION SIGNIFICATIVE DU FE EN 2003.....	99
FIGURE VI - 6 : COMPOSITION ISOTOPIQUE DE Pb ET DE ZN DANS LES LICHENS DE 2001 EN FONCTION DE CELLE DE 2003. LES POINTS REMPLIS FONT RÉFÉRENCE AUX LICHENS AYANT UNE AUGMENTATION SIGNIFICATIVE DE LEUR FE (FIGURE VI - 5).....	99
FIGURE VI - 7 : COMPOSITION ISOTOPIQUE DE Pb EN FONCTION DE LA DISTANCE DU CENTRE VILLE, LE LONG D'UNE COUPE SUD-NORD POUR LES LICHENS DE 2001 ET CEUX PRÉLEVÉS AUX MÊME ENDROITS EN 2003. LA BARRE D'ERREUR EST DANS LE POINT.....	99
FIGURE VI - 8 : VARIATION DU RAPPORT ISOTOPIQUE $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ EN FONCTION DE LA VARIATION DU FACTEUR D'ENRICHISSEMENT ENTRE LES LICHENS DE 2003 ET DE 2001 D'UN MÊME SITE.....	99
FIGURE VI - 9 : RAPPORT $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ EN FONCTION DU RAPPORT AL/Pb DANS LES LICHENS DE 2001 ET DE 2003. LE DOMAINE DE L'UVE DE METZ EST ÉGALEMENT REPORTÉ AU MÊME TITRE QUE LES PRINCIPAUX DÉPLACEMENTS DES POINTS ENTRE LES DEUX ÉCHANTILLONNAGES.....	99
FIGURE VI - 10 : RAPPORT $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ EN FONCTION DU RAPPORT $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ POUR LES LICHENS DE 2001 ET DE 2003 AINSI QUE POUR LES EFFLUENTS DE L'UVE, LES PARTICULES PRÉLEVÉES SUR LES FILTRES À AIR DE BUS ET LES AÉROSOLS PRÉLEVÉS SUR FILTRES EN ZONE URBAINE.....	99
FIGURE VI - 11 : RAPPORT $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ EN FONCTION DU RAPPORT $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ POUR LES LICHENS DE 2001 ET DE 2003. LES DIFFÉRENTS PÔLES ANTHROPIQUES (ALLEMAN, 1997; CARIGNAN ET AL., 2005; CHIARADIA ET CUPELIN, 2000; MONNA ET AL., 1997; ROY, 1996; VÉRON ET AL., 1999) AINSI QUE LA COMPOSITION MOYENNE DE LA CROÛTE CONTINENTALE (ELBAZ-POULICHET ET AL., 1984) ET LES AÉROSOLS URBAINS (FILTRES À AIR DE BUS ET PM 10) SONT REPORTÉS.....	99
FIGURE VI - 12 : COMPOSITION ISOTOPIQUE DE Zn EN FONCTION DE LA DISTANCE DU CENTRE VILLE, LE LONG D'UNE COUPE SUD-NORD POUR LES LICHENS DE 2001 ET CEUX PRÉLEVÉS AUX MÊME ENDROITS EN 2003.....	99
FIGURE VI - 13 : VARIATION DE LA COMPOSITION ISOTOPIQUE DE ZN ENTRE 2003 ET 2001 EN FONCTION DE LA VARIATION DU FACTEUR D'ENRICHISSEMENT ENTRE 2003 ET 2001.....	99
FIGURE VI - 14 : COMPOSITION ISOTOPIQUE DE ZN EN FONCTION DU RAPPORT AL/Zn DANS LES LICHENS DE 2001 ET DE 2003. LE DOMAINE DES ÉMISSIONS PARTICULAIRES EN CHEMINÉE DE L'UVE DE METZ EST ÉGALEMENT REPORTÉ.....	99
FIGURE VI - 15 : VARIATION DE LA COMPOSITION ISOTOPIQUE DU ZN DANS LES LICHENS EN FONCTION DE LA VARIATION DE LEUR CONCENTRATION EXPRIMÉ SOUS FORME DE GRAND DELTA, ENTRE 2001 ET 2003.....	99
FIGURE VI - 16 : $\delta^{66}\text{Zn}$ EN FONCTION DE $1/\text{Zn}$ DANS LES LICHENS. LE PÔLE URBAIN INDUSTRIEL EST REPRÉSENTÉ PAR LES REFIO, LES PARTICULES ISSUES DES FILTRES À AIR DE BUS ET LES PM 10 PRÉLEVÉES DANS LA VILLE.....	99
FIGURE VI - 17 : CONCENTRATION DU Pb EN FONCTION DE LA CONCENTRATION DU ZN DANS LES LICHENS INFLUENCÉS PAR LE TRAFIC AUTOMOBILE TEL QUE DÉFINIS PAR LES ISOTOPES DU Pb.....	99
FIGURE VI - 18 : $\delta^{66}\text{Zn}$ EN FONCTION DE $1/\text{Zn}$ DANS LES LICHENS. LE PÔLE URBAIN INDUSTRIEL EST REPRÉSENTÉ PAR LES CENDRES D'INCINÉRATION, LES PARTICULES ISSUES DES FILTRES À AIR DE BUS ET LES PM 10 PRÉLEVÉES DANS LA VILLE.....	99
FIGURE VI - 19 : COMPOSITION ISOTOPIQUE DE ZN DES DIFFÉRENTS RÉSERVOIRS BIO-GÉOLOGIQUES. LES CERCLES SONT DES DONNÉES TIRÉES DE LA LITTÉRATURE (ARCHER ET VANCE, 2004; BERMIN ET AL., 2004; BÜCHL ET	

AL., 2004; LUCK ET AL., 1999; MARÉCHAL, 1998; MARÉCHAL ET AL., 2000; MARÉCHAL ET AL., 1999; MASON, 2003; NONELL ET AL., 2004; PICHAT ET AL., 2003; VIERS ET AL., 2004; WEISS ET AL., 2005) ET LES LOSANGES DES DONNÉES DE CETTE ÉTUDE..... 99

Chapitre VII

FIGURE VII - 1 : LOCALISATION DU SITE AUTOUR DE L'USINE ÉTUDIÉE.....	99
FIGURE VII - 2 : DISPERSION DE LA CONCENTRATION DE Cd DANS LES SOLS AUTOUR DE L'UTMF (MODIFIÉ D'APRÈS STERCKEMAN ET AL., 2002). LES POINTS REMPLIS SONT CEUX UTILISÉS POUR LES ANALYSES ISOTOPIQUES DE Cd.	99
FIGURE VII - 3 : CONCENTRATION DE Cd EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN Pb DES SOLS, DES EFFLUENTS DE L'UTMF, DES SOLS DE RÉFÉRENCE ET DE LA CROÛTE CONTINENTALE SUPÉRIEURE.	99
FIGURE VII - 4 : COMPOSITION ISOTOPIQUE DU Cd DANS LES SOLS EN FONCTION DE LA DISTANCE DE L'UTMF. LES MOYENNES DE CHAQUE GROUPE ISO-DISTANT DE L'UTMF SONT REPORTÉES, LA LIGNE EN POINTILLÉ REPRÉSENTANT LA RÉGRESSION SUR LES MOYENNES.	99
FIGURE VII - 5 : COMPOSITION ISOTOPIQUE DE Cd EN FONCTION DE L'INVERSE DE LA CONCENTRATION. UN MÉLANGE À TROIS SOURCES INCLUANT LES POUSSIÈRES ET LES SCORIES DE L'UTMF ET LES SOLS DE RÉFÉRENCE EST REPRÉSENTÉ. DANS UN TEL CAS, L'INFLUENCE DES SOLS DE RÉFÉRENCE ATTEINT PRÈS DE 25 %.	99

Table des tableaux

Chapitre I

TABLEAU I - 1 : RÉPARTITION DE CERTAINS ÉLÉMENTS POLLUANTS DANS LES ORDURES MÉNAGÈRES EXPRIMÉS EN % (ROUSSEAU, 1988).....	34
TABLEAU I - 2 : TABLEAU DE TOXICITÉ DES DIFFÉRENTS POLLUANTS GAZEUX.....	43
TABLEAU I - 3 : PRINCIPAUX PARAMÈTRES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'UVE.....	44

Chapitre II

TABLEAU II - 1 : VALEURS DE CONTRÔLE OBTENUES SUR LE GÉOSTANDARD DE BASALTE BR LORS D'UNE SESSION D'ANALYSES ET VALEURS DE TRAVAIL POUR CE MATÉRIEL.....	50
TABLEAU II - 2 : VALEURS OBTENUES SUR LES LICHENS DE RÉFÉRENCE BCR CRM 482 ET LOO1 POUR DEUX SESSIONS D'ANALYSES. LES VALEURS CERTIFIÉES SONT REPORTÉES POUR COMPARAISON.....	51
TABLEAU II - 3 : VALEURS DES BLANCS (DISSOLUTION + DILUTION MÉTABORATE DE LITHIUM) POUR DEUX SESSIONS D'ANALYSES, LIMITE DE DÉTECTION (3*ÉCART TYPE) ET VALEUR MOYENNE DANS LES ÉCHANTILLONS POUR COMPARAISON.....	52
TABLEAU II - 4 : VALEURS DU Cd, Pb, Zn, Cu ET Al DANS UN LICHEN EN FONCTION DE LA GRANULOMÉTRIE OBSERVÉE LORS DE LA RÉDUCTION EN POUFRE.....	52
TABLEAU II - 5 : DÉVIATION DE LA RÉFÉRENCE PURIFIÉE EXPRIMÉE EN $\delta^{66}\text{Zn}$ (‰) PAR RAPPORT À LA RÉFÉRENCE NON PURIFIÉE (Zn JMC _{LYON}). X = 66 OU 68.....	65
TABLEAU II - 6 : VALEUR OBTENUE SUR LE BASALTE BCR1. LES DONNÉES DE LA LITTÉRATURE SUR CE MÊME BASALTE ET SUR D'AUTRES SONT ÉGALEMENT REPORTÉES. * ARCHER ET VANCE (2004); ** MARÉCHAL ET AL. (2000); *** BENÖTHMAN ET AL. (2003).....	65
TABLEAU II - 7 : RÉSULTATS OBTENUS POUR LA COMPOSITION ISOTOPIQUE DE Pb SUR LES MATÉRIAUX DE RÉFÉRENCE (NBS 981, BRC CRM 482 ET L001 (RÉFÉRENCE INTERNE)). LES VALEURS OBTENUES PAR DOUBLE SPIKE TIMS ET MC-ICP-MS (THIRLWALL, 2002) SONT ÉGALEMENT REPORTÉES.....	71
TABLEAU II - 8 : NATURE, SELECTED CONCENTRATION, TOTAL RECOVERY AND ISOTOPIC COMPOSITION OF THE STUDIED SAMPLES.....	77
TABLEAU II - 9 : INSTRUMENTAL AND OPERATING CONDITIONS AND SIGNAL MEASUREMENT PARAMETERS USED FOR Cd ISOTOPE MEASUREMENTS ON THE MICROMASS® ISOPROBE™ (NOW GV INSTRUMENTS®).....	81
TABLEAU II - 10 : CADMIUM ISOTOPIC COMPOSITION RELATIVE TO SPEX OBTAINED FROM Cd REFERENCE SOLUTIONS AND FROM DIFFERENT EXPERIMENTS. IN BOLD ARE THE SAMPLES ANALYSED DURING MORE THAN ONE SESSIONS. N REPRESENTS THE NUMBER OF SESSIONS IN WHICH THE SAMPLE WAS ANALYSED.....	83

Chapitre III

TABLEAU III - 1 : MINÉRALOGIE DES MIOM D'APRÈS LES DONNÉES DE LA LITTÉRATURE (DELVILLE, 2003; KIRBY ET RIMSTIDT, 1993; PFRANG-STOTZ ET SCHNEIDER, 1995) ET CELLES DE CETTE ÉTUDE. LES PHASES INDIQUÉES EN GRAS SONT LES PHASES LES PLUS FRÉQUEMMENT OBSERVÉES DANS LES DIFFÉRENTES ÉTUDES.....	99
TABLEAU III - 2 : POURCENTAGE DE QUELQUES MÉTAUX MIS EN SOLUTION LORS DES EXPÉRIENCES DE LESSIVAGE À DES TEMPS DIFFÉRENTS. CES EXPÉRIENCES ONT ÉTÉ RÉALISÉES SUR DES ALIQUOTES DIFFÉRENTES DE L'ÉCHANTILLON PRÉLEVÉ LE 25/07/03 (ANNEXE 1).....	99
TABLEAU III - 3 : COMPOSITION MOLAIRE ENTRÉE DANS GEMINI POUR LES CALCULS THERMODYNAMIQUES	99
TABLEAU III - 4 : GAZ ET SOLIDES PRÉSENTS DANS LE SYSTÈME POUR DEUX PAS DE CALCULS (1200 K ET 400 K). LE PAS DE CALCUL À 1200 K REPRÉSENTE UN GAZ PEU FRACTIONNÉ PAR RAPPORT AU GAZ DE DÉPART ALORS QUE CELUI À 400 K REPRÉSENTE UN GAZ TRÈS FRACTIONNÉ PAR RAPPORT AU GAZ DE DÉPART.....	99
TABLEAU III - 5 : PRINCIPALES PHASES CONDENSÉES PRÉDITES LORS DU CALCUL THERMODYNAMIQUE À L'ÉQUILIBRE DANS LES CONDITIONS DE L'UVE DE METZ ENTRE 1600 ET 400 K.....	99

TABLEAU III - 6 : ESPÈCES PRINCIPALES CONDENSÉES EN CONDENSATION FRACTIONNÉE POUR DEUX TEMPÉRATURES INITIALES DU GAZ (1500 ET 1200 K). LE CALCUL DE CHAQUE PAS N À POUR COMPOSITION DE DÉPART, LE GAZ DU PAS N-1.....	99
TABLEAU III - 7 : PRESSION PARTIELLE DES GAZ À 500 K ET NOMBRE DE MOLES DANS LE CAS D'UNE CONDENSATION FRACTIONNÉE DÉBUTANT À 1200 K.	99
TABLEAU III - 8 : COMPOSITION CHIMIQUE DES CENDRES VOLANTES DE L'UVE DE METZ. DES ANALYSES DE CENDRES DE DÉPOUSSIÉRAGE DE 1993 SUR D'AUTRES USINES (LE FORESTIER ET LIBOUREL, 1998) SONT ÉGALEMENT REPORTÉES.	99
TABLEAU III - 9 : COMPOSITION CHIMIQUE DES REFIOM DE L'UVE DE METZ POUR CERTAINS ÉLÉMENTS. DES ANALYSES DE GÂTEAUX DE FILTRATION DE 1993 SUR UNE AUTRE USINE (LE FORESTIER ET LIBOUREL, 1998) SONT ÉGALEMENT REPORTÉES.	99
TABLEAU III - 10 : COMPOSITION CHIMIQUE DES MIOM DE METZ EN ÉLÉMENTS MAJEURS ET EN CERTAINS ÉLÉMENTS TRACES POUVANT ÊTRE COMPARÉS. DES VALEURS ISSUES DE LA LITTÉRATURE SUR DIFFÉRENTS INCINÉRATEURS AVEC DES TRAITEMENTS D'OM DIFFÉRENTS, SONT ÉGALEMENT REPORTÉES.	99
TABLEAU III - 11 : CONCENTRATION DES MÉTAUX LOURDS DE LA PHASE GAZEUSE DANS LES BARBOTEURS ET DANS LES SOLUTIONS DE BARBOTAGE VIERGES.....	99
TABLEAU III - 12 : ESTIMATION DU FLUX GAZEUX MOYEN MINIMAL DES MÉTAUX LOURDS ÉMIS PAR L'UVE.....	99
TABLEAU III - 13 : CONCENTRATION DES ÉLÉMENTS DANS DEUX ÉCHANTILLONS DE LA PHASE PARTICULAIRE DES ÉMISSIONS DE L'UVE. ÉCHANTILLON 1 PRÉLEVÉ LE 30/08/2002 ET ÉCHANTILLON 2 PRÉLEVÉ LE 12/06/2002. LES AUTRES ÉLÉMENTS SONT SOUS LA LIMITE DE DÉTECTION.....	99
TABLEAU III - 14 : ESTIMATION DU FLUX PARTICULAIRE MOYEN DES MÉTAUX ÉMIS PAR L'UVE.	99
TABLEAU III - 15 : ESTIMATION DU FLUX D'ÉMISSION DE CERTAINS MÉTAUX POUR L'UVE DE METZ ET MOYENNE DES INCINÉRATEURS EN FRANCE (CITEPA, 2004) POUR COMPARAISON.	99
TABLEAU III - 16 : RÉPARTITION DE CERTAINS MÉTAUX (EN %) DANS LES DIFFÉRENTS EFFLUENTS DE L'UVE DE METZ (A) ET COMPARAISON AVEC LA LITTÉRATURE (B) LEGOUX ET LEDOUCHE, 1995; (C) CHANDLER ET AL., 1997 ET (D) BELEVI ET MOENCH, 2000.....	99

Chapitre IV

TABLEAU IV - 1 : POURCENTAGE LESSIVÉ DANS LES CENDRES PRÉLEVÉES AUX DIFFÉRENTES TRÉMIES LE 25 JUILLET 2003, POUR LE Ca ET POUR LES ÉLÉMENTS MONTRANT DANS LES CENDRES UNE DISTRIBUTION CARACTÉRISTIQUE DU COMPORTEMENT MODÉRÉMENT VOLATIL ET VOLATIL. LA COMPOSITION DE DÉPART EST REPORTÉE EN ANNEXE 1.	99
TABLEAU IV - 2 : COMPOSITION ISOTOPIQUE DU Pb DANS LES CENDRES DES DIFFÉRENTES TRÉMIES ET REFIOM POUR LES DIFFÉRENTS JOURS DE PRÉLEVEMENTS.	99
TABLEAU IV - 3 : COMPOSITION ISOTOPIQUE DE Pb DES SOLUTIONS DE LESSIVAGE ET DES RÉSIDUS DE LESSIVAGE POUR LES CENDRES DES DIFFÉRENTES TRÉMIES 1 À 5 PRÉLEVÉES LE 25/07/03.	99
TABLEAU IV - 4 : COMPOSITION ISOTOPIQUE DE Pb DES ÉMISSIONS DE L'UVE (PHASE GAZEUSE (SOLUTIONS DE BARBOTAGE) ET PHASE PARTICULAIRE) ET DES MIOM.	99
TABLEAU IV - 5 : COMPOSITION ISOTOPIQUE DU Cd ($\delta^{114}\text{Cd}$, ‰) DANS LES CENDRES DES DIFFÉRENTES TRÉMIES POUR DEUX JOURS DIFFÉRENTS (25/07/03 ET 06/08/02), ET DANS LES SOLUTIONS DE LESSIVAGE ET LES RÉSIDUS DE LESSIVAGE DES CENDRES DU 25/07/03.....	99
TABLEAU IV - 6 : COMPOSITION ISOTOPIQUE DU Zn ($\delta^{66}\text{Zn}$, ‰) DANS LES CENDRES DES DIFFÉRENTES TRÉMIES POUR TROIS JOURS DIFFÉRENTS (25/07/03, 15/01/03 ET 06/08/02), ET DANS LES SOLUTIONS DE LESSIVAGE ET LES RÉSIDUS DE LESSIVAGE DES CENDRES DU 25/07/03.	99
TABLEAU IV - 7 : COMPOSITION ISOTOPIQUE DE Zn D'UN ÉCHANTILLON DE LA PHASE PARTICULAIRE ET DE TROIS ÉCHANTILLONS DE LA PHASE GAZEUSE DES ÉMISSIONS DE L'UVE.	99
TABLEAU IV - 8 : COMPOSITION ISOTOPIQUE DE Zn DE 3 MIOM.	99
TABLEAU IV - 9 : COMPOSITION ISOTOPIQUE DU Zn DANS LES CENDRES DU 25/07/03 AYANT SUBI UNE ÉVAPORATION À 1500°C PENDANT 4, 8, 16 ET 24 HEURES.	99

Chapitre V

TABLEAU V - 1 : SELECTED TRACE METAL CONCENTRATIONS, MEDIAN CONCENTRATION AND ENRICHMENT FACTORS. VALUES OBTAINED ON ALKALI BASALT BR, BCR CRM 482 REFERENCE MATERIALS AND L001 INTERNAL REFERENCE ARE ALSO REPORTED.	99
TABLEAU V - 2 : LEAD ISOTOPIC COMPOSITION AND REPRODUCIBILITY ON SRM 981 AND LICHENS BCR CRM 482 AND L001.....	99

TABLEAU V - 3 : LEAD ISOTOPIC COMPOSITION, LEAD CONCENTRATION AND ENRICHMENT FACTORS IN LICHENS.	99
TABLEAU V - 4 : CONCENTRATION, FACTEUR D'ENRICHISSEMENT ET COMPOSITION ISOTOPIQUE DU ZN MESURÉS DANS LES LICHENS DANS ET AUTOUR DE LA VILLE DE METZ AVANT LA MISE EN SERVICE DE L'UVE. LES VALEURS POSSÉDANT UN ÉCART TYPE FONT RÉFÉRENCE AUX ÉCHANTILLONS QUI ONT SUBIT AU MINIMUM 4 "BRACKETTING". LE CHIFFRE À CÔTÉ DU BCR CRM PERMET DE DISTINGUER LES DIFFÉRENTES MISE EN SOLUTION.....	99

Chapitre VI

TABLEAU VI - 1 : CONCENTRATION DE AL, Cd, CU, Pb, ZN ET FACTEUR D'ENRICHISSEMENT DE Cd, CU, Pb ET ZN POUR LES LICHENS DE 2003. LE FACTEUR D'ENRICHISSEMENT DE Pb ET DE ZN POUR LES LICHENS DE 2001 EST REPORTÉ POUR COMPARAISON.	99
TABLEAU VI - 2 : COMPOSITION ISOTOPIQUE DE Pb ET DE ZN DES LICHENS EN 2003 ET 2001.	99
TABLEAU VI - 3 : CONCENTRATION EN AL, Pb ET ZN ET COMPOSITION ISOTOPIQUE EN Pb ET ZN DE PARTICULES PRÉLEVÉES SUR 3 FILTRES À AIR DE BUS ET DES PM 10.	99

Chapitre VII

TABLEAU VII - 1 : DISTANCE DE L'UTMF ET SECTEUR D'ÉCHANTILLONNAGE DES SOLS, CONCENTRATION EN Cd ET EN Pb ET COMPOSITION ISOTOPIQUE DES SOLS, POUSSIÈRES ET SCORIES.	99
--	----

Résumé

En 2001, la ville de Metz s'est équipée d'une usine de valorisation énergétique (UVE), implantée au cœur du tissu urbain. La caractérisation du comportement minéralogique, chimique et isotopique des métaux dans les effluents de l'UVE (Mâchefers d'incinération d'ordures ménagères (MIOM), cendres volantes, résidus d'épuration des fumées d'incinération d'ordures ménagères (REFIOM) et émissions à la cheminée (gazeuses et particulaires)), ainsi que le traçage isotopique de l'UVE et la quantification de son impact sur l'environnement étaient les objectifs principaux de ce travail. La caractérisation minéralogique par diffraction des rayons X des cendres et des REFIOM révèle essentiellement des sulfates (CaSO_4) et des chlorures (NaCl et KCl). L'étude détaillée des phases de condensation dans les cendres issues des différentes trémies le long du système d'évacuation permet de déterminer un lieu préférentiel de condensation (au niveau de la trémie 2). Les phases porteuses des métaux lourds sont déduites par comparaison des différents comportements élémentaires pendant le lessivage des cendres et par comparaison aux phases les plus stables prédites lors des calculs thermodynamiques à l'équilibre et en condensation fractionnée.

L'étude chimique des effluents met en évidence que la majorité des éléments (40 à 95 %) se retrouvent dans les REFIOM, suivant leur degré de volatilité. Un excès de concentration est observé au niveau des cendres de la trémie 2, en relation avec la condensation importante à ce niveau. Les effluents de l'UVE sont également analysés pour leur composition isotopique de Pb, Zn et Cd. Ces analyses ont été possible grâce 1) au développement d'une technique analytique pour l'analyse des isotopes du Cd permettant l'obtention d'une précision de l'ordre de 0.13 ‰ pour le rapport $^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$ et 2) à l'adaptation des techniques d'analyses pour les isotopes du Zn et du Pb. Un enrichissement en isotopes lourds du Cd ($\delta^{114}\text{Cd} = 0.8 \text{ ‰}$) et du Zn ($\delta^{66}\text{Zn}$ allant jusqu'à 0.5 ‰) au niveau de la trémie 2 est mesuré. Cette anomalie isotopique est expliquée par un fractionnement cinétique physique à la condensation. La caractérisation isotopique des émissions et des REFIOM ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.151$ et $\delta^{66}\text{Zn} = 0.13 \text{ ‰}$) est utilisée pour le suivi environnemental.

L'analyse élémentaire et isotopique du Pb et du Zn de lichens épiphytes prélevés dans et autour de la ville de Metz, avant la mise en service de l'UVE, a permis d'établir des cartes de dispersion des métaux en tissu urbain et de définir l'état des retombées atmosphériques. Un échantillonnage aux mêmes endroits après deux années de fonctionnement de l'UVE couplé à des prélèvements d'aérosols urbains, permet le suivi environnemental de l'UVE, dont aucun impact significatif en métaux lourds (Pb et Zn) n'est noté, que ce soit en composition chimique ou en composition isotopique.

Enfin, l'application des isotopes du Cd à un site pollué par une usine de transformation des métaux non ferreux permet de mettre en évidence leur potentialité en tant que traceur de pollution environnementale.

Introduction générale

Depuis la révolution industrielle, la production de déchets de nature variée (radioactifs, industriels ou domestiques) a été en constante augmentation. Ces déchets, source potentielle de pollutions pour l'environnement (air, eaux, sols), font encourir des risques de toxicité pour la santé humaine, animale et végétale. Devant ces risques potentiels, l'évaluation des pollutions et des mécanismes de dispersion des polluants est un des enjeux prioritaires de la société. Depuis la loi du 13 juillet 1992 qui prévoyait que seuls les déchets ultimes seraient acceptés en centre d'enfouissement technique, l'incinération des déchets, particulièrement des ordures ménagères, a subi un essor considérable. En 1979, des estimations mettaient en évidence une contribution atmosphérique des incinérateurs en Europe de l'ordre de 1 à 7 % pour le Cd, le Cu, le Pb, et le Zn (Pacyna, 1984). En plus des métaux lourds, les incinérateurs peuvent potentiellement émettre dans l'atmosphère un certain nombre de gaz toxiques ou acides parmi lesquels les différents oxydes d'azote, le HCl, ainsi que des polluants organiques tels que les dioxines et les furannes.

Dû à la multiplication des incinérateurs, des procédés de traitement des fumées de plus en plus performants sont aménagés afin de limiter les rejets atmosphériques. Malgré cela, les estimations de la contribution des émissions atmosphériques liées aux incinérateurs en France était toujours de l'ordre de plusieurs % pour certains métaux comme le Hg, Zn, le Pb, le Cu ou le Cd (CITEPA, 2002). Le traitement des fumées engendre un autre type d'effluent appelé résidus d'épuration des fumées d'incinération d'ordures ménagères (REFIOM), dont les études de la composition chimique (e.g. : (Bäverman et al., 1997; LeForestier et Libourel, 1998; Ontiveros et al., 1989)) révèlent une concentration élevée en métaux lourds. Cette concentration en métaux lourds, associée à la grande pulvérulence, fait de ces REFIOM des matériaux potentiellement très polluants. Un développement parallèle de techniques de stabilisation de ces matériaux avant leur stockage en décharge a donc été initié. La viabilité et l'efficacité de ces différentes techniques nécessitent d'être testée particulièrement pour leur comportement à long terme (Bekaert, 2004; LeForestier, 1996; Sterpenich et Libourel, 2001) mais surtout nécessitent la bonne connaissance des propriétés physico-chimiques de ces matériaux. Un autre type d'effluent est généré lors de l'incinération et est appelé mâchefer d'incinération d'ordures ménagères (MIOM). Ces matériaux, moins pulvérulents que les REFIOM, renferment également des métaux lourds. Toutefois,

ces métaux sont moins biodisponibles, car ils sont le plus souvent sous forme métallique ou au sein de structures minérales.

L'implantation d'un nouvel incinérateur ou usine de valorisation énergétique (UVE) est donc toujours délicate et la question de son impact environnemental est systématiquement soulevée. L'agglomération messine est dans ce cas puisqu'elle s'est dotée en 2001 d'une nouvelle UVE implantée proche du centre ville de Metz (Figure 1). C'est dans ce but de surveillance de l'impact environnemental de l'UVE qu'est né le projet de l'étude présenté dans ce manuscrit.

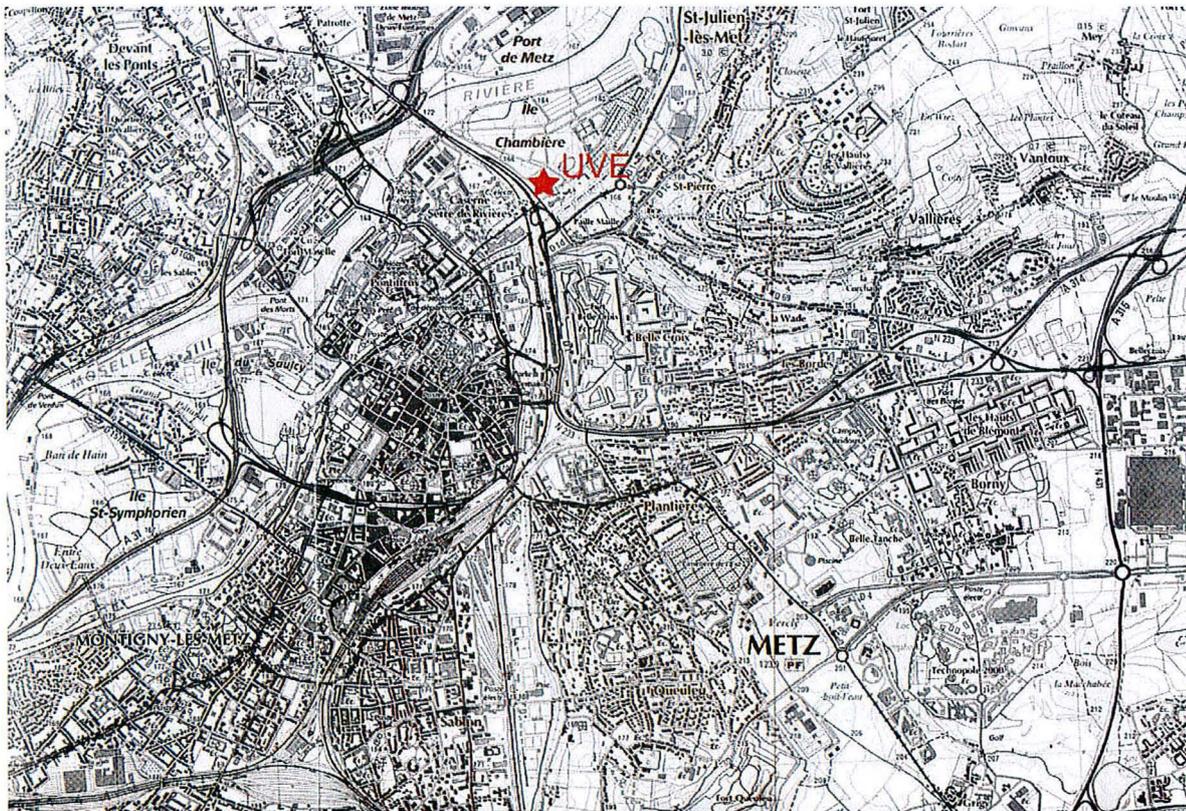


Figure 1 : Localisation de l'UVE de l'agglomération messine par rapport à la ville de Metz. Echelle 1 : 25000

Les objectifs de ce travail étaient les suivants :

* Caractériser le comportement minéralogique et chimique, isotopique des métaux au sein de l'UVE. Pour cela, des cendres volantes, des REFIOM, des

MIOM et les phases gazeuses et particulaires des émissions en cheminée ont été prélevées.

* Surveiller la dispersion et l'impact des émissions de l'UVE. Dans ce but, des aérosols prélevés en milieu urbain et des lichens épiphytes, échantillonnés dans un rayon d'une quinzaine de km autour de l'UVE, ont été analysés pour leur composition chimique et isotopique en métaux lourds.

Les métaux choisis pour l'étude isotopique sont le Pb, le Cd et le Zn. Le choix s'est effectué sur deux critères, leur toxicité et leur potentialité à subir des modifications de leur composition isotopique. En effet, le Pb ne subit pas de modification dans les procédés mis en jeu dans l'incinérateur, particulièrement l'évaporation - condensation, ce qui en fait un traceur de source (Aberg et al., 1999; Carignan et al., 2005; Deboudt et al., 1999; Doucet et Carignan, 2001; Haack et al., 2002; Monna et al., 1997). A l'inverse, le Zn et le Cd sont susceptibles de modifier leur composition isotopique dans ces procédés (Budd et al., 1999; Sands et al., 2001; Wombacher et Rehkemper, 2004; Wombacher et al., 2004) pouvant faire de ces métaux des traceurs spécifiques de l'UVE.

Les travaux sont exposés ici en 7 parties. Le premier chapitre fait le rappel de la problématique sur les ordures ménagères et de l'incinération, puis présente le fonctionnement de l'UVE de Metz. Le deuxième aborde les différentes techniques analytiques utilisées lors de ce travail, avec une attention particulière aux techniques isotopiques développées pour cette étude. Le troisième chapitre est consacré à l'étude minéralogique et chimique des différents effluents de l'UVE et propose un bilan chiffré des émissions. Le quatrième chapitre rend compte d'une étude détaillée du comportement minéralogique et chimique au sein même de l'UVE ainsi que de l'étude isotopique. Le cinquième chapitre est dédié à l'étude de la composition chimique et isotopique des retombées atmosphériques dans et à la périphérie de l'agglomération messine avant la mise en service de l'UVE et le chapitre six traite de l'évolution de ces retombées atmosphériques après deux ans de fonctionnement de l'UVE. Le dernier chapitre est consacré à l'application des isotopes du Cd au tracage environnemental en prenant comme exemple un site pollué par une usine de transformation des métaux non ferreux.

Références

- Aberg, G., Pacyna, J.M., Stray, H. et Skjelkvale, B.L., 1999. The origin of atmospheric lead in Oslo, Norway, studied with the use of isotopic ratios. *Atmospheric Environment*, 33: 3335-3344.
- Bäverman, C., Sapiej, A., Moreno, L. et Neretnieckx, I., 1997. Serial tests performed on municipal solid waste incineration bottom ash and electric arc furnace slag, in combination with computer modelling. *Waste Management & Research*, 15: 55-71.
- Bekaert, E., 2004. Gestion des chlorures de métaux lourds : Stabilisation d'un phosphate d'étain dans un vitrifiat silicaté., Université des sciences et technologies de Lille, 238 pp.
- Budd, P., McGill, R.A.R., Scaife, B., Lythgoe, P. et Pollard, A.M., 1999. Zinc isotope fractionation in liquid brass (Cu-Zn) alloy : potential environmental and archaeological applications. In: A.M. Pollard (Editor), *Geoarchaeology : Exploration, Environments, Ressources*. Geological Society of London Special Publication, pp. 147-153.
- Carignan, J., Libourel, G., Cloquet, C. et LeForestier, L., 2005. The lead isotopic composition of fly ash and flue gas residues from municipal solid waste combustors in France : Implications for atmospheric lead source tracing. *Environmental Science and Technology*, 39: 2018-2024.
- CITEPA (2004) Emissions dans l'air en France. <http://www.citepa.org/>
- Deboudt, K., Flament, P., Weis, D., Menessier, J.-P. et Maquinghen, P., 1999. Assessment of pollution aerosols sources above the Straits of Dover using lead isotope geochemistry. *The Science of the Total Environment*, 236: 57-74.
- Doucet, F.J. et Carignan, J., 2001. Atmospheric Pb isotopic composition and trace metal concentration as revealed by epiphytic lichens : an investigation related

to two altitudinal sections in eastern France. *Atmospheric Environment*, 35: 3681-3690.

Haack, U.K., Gutsche, F.H., Plessow, K. et Heinrichs, H., 2002. On the isotopic composition of Pb in cloud waters in central Germany. A source discrimination study. *Water, Air, and Soil Pollution*, 139: 261-288.

LeForestier, L., 1996. Résidus ultime de l'incinération des déchets ménagers. Caractérisation chimique et minéralogique, essais de stabilisation par vitrification et comportement à long terme des verres à la lixiviation. Thèse de 3ème cycle: 313 p.

LeForestier, L. et Libourel, G., 1998. Characterization of flue gas residues from municipal solid waste combustors. *Environmental Science and Technology*, 32: 2250-2256.

Monna, F., J. Lancelot et Lewis, J.T., 1997. Pb Isotopic Composition of Airborne Particulate Material from France and the Southern United Kingdom: Implications for Pb Pollution Sources in Urban Areas. *Environmental Science and Technology*, 31(8): 2277-2286.

Ontiveros, J.L., Clapp, T.L. et Kosson, D.S., 1989. Physical properties and chemical species distributions within municipal waste combustor ashes. *Environmental progress*, 8: 200-206.

Pacyna, J.M., 1984. Estimation of the atmospheric emissions of trace elements from anthropogenic sources in Europe. *Atmospheric Environment*, 18(1): 41-50.

Sands, D.G., Rosman, K.J.R. et DeLaeter, J.R., 2001. A preliminary study of cadmium mass fractionation in lunar soils. *Earth and Planetary Science Letters*, 186(1): 103-111.

Sterpenich, J. et Libourel, G., 2001. Using stained glass windows to understand the durability of toxic waste matrices. *Chemical Geology*, 174(1-3): 181-193.

Wombacher, F. et Rehkamper, M., 2004. Problems and suggestions concerning the notation of cadmium stable isotopic compositions and the use of reference materials. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 28(1): 173-178.

Wombacher, F., Rehkamper, M. et Mezger, K., 2004. Determination of the mass-dependence of cadmium isotope fractionation during evaporation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(10): 2349-2357.

Chapitre I : Rappel sur les ordures ménagères et fonctionnement de l'usine de valorisation énergétique



1. Définition des ordures ménagères

Les déchets municipaux sont divisés en plusieurs catégories : les déchets des collectivités, les déchets des ménages et les déchets des entreprises (ADEME, 2002).

* Les déchets des collectivités sont constitués des déchets liés à l'assainissement, au nettoyage collectif et aux déchets verts collectifs.

* Les déchets des ménages sont constitués des déchets encombrants des ménages et des ordures ménagères au sens strict.

* Les déchets des entreprises sont composés des déchets des artisans et petits commerçants, des déchets des industries agro-alimentaires, des déchets de construction, des déchets des entreprises et des déchets d'autres secteurs.

Les ordures ménagères (OM) tels qu'utilisées dans ce travail correspondent à la définition au sens large. Ces OM sont constituées d'une partie des déchets des ménages (les déchets encombrants sont exclus) et d'une partie des déchets des entreprises, représentée par les déchets des artisans et petits commerçants. En France, environ 26 millions de tonnes d'OM sont produits chaque année ce qui représente une moyenne d'environ 1 kg/ jour/ personne (ADEME, 2002).

2. Composition des ordures ménagères

La répartition des différents matériaux présents dans les ordures ménagères est illustrée dans la Figure I - 1. Un tiers des déchets ménagers peut être classé dans la catégorie des matières putrescibles et un quart est représenté par des papiers / cartons. Une part importante est également représenté par les verres (13%) et les matières plastiques (11%). Une quantité non négligeable (18%) de matériaux

n'appartenant pas à ces classes (comme les textiles, les déchets dangereux des ménages, les combustibles...) est répertoriée comme "divers" et les 4% restant sont des métaux. Les ordures ménagères sont donc très hétérogènes de par leur taille et leur composition mais il n'existe pas de modèle de composition chimique des ordures ménagères avant incinération.

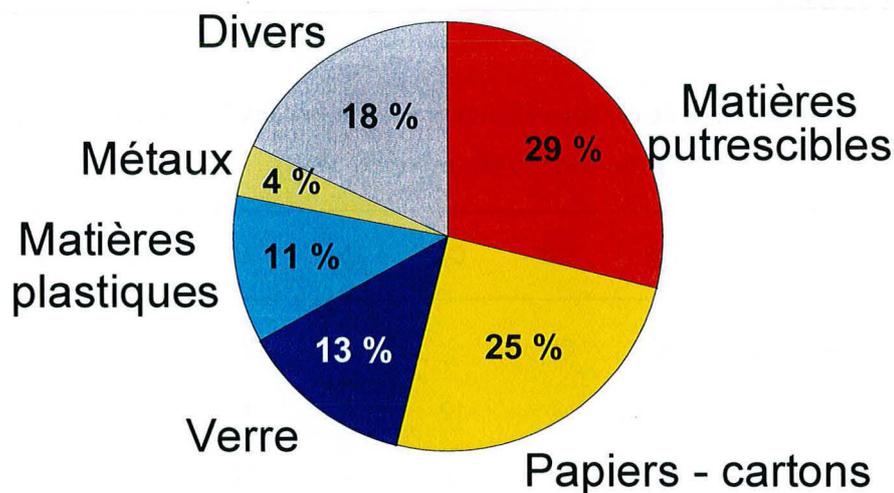


Figure I - 1 : Composition en poids humide des ordures ménagères en France exprimée en % relativement au total (ADEME, 2000).

3. L'origine des polluants dans les ordures ménagères

Parmi les métaux présents dans les ordures ménagères, une grande partie est toxique et présente un risque potentiel de pollution pour l'environnement et la santé humaine. Par exemple, le Cd, une fois absorbé dans l'organisme, peut provoquer des troubles de la respiration et des voies urinaires, la décoloration des dents et des yeux (maladie de Itai-Itai). La maladie de Minamata (diminution de l'activité cérébrale, cessation des fonctions rénales et hépatiques) est liée à une intoxication au Hg. Une dose trop importante de Pb peut provoquer de l'hypertension, de

l'hyperactivité et des dommages irréversibles au cerveau entraînant le célèbre saturnisme.

La répartition des métaux les plus toxiques dans les différents matériaux constitutifs des OM a été évaluée en 1988 (Rousseaux, 1988) et est récapitulée dans le Tableau I - 2. Cette répartition des métaux a probablement beaucoup évolué depuis la fin des années 1980, de par les politiques de tri sélectifs engagées auprès des ménages ou les évolutions technologiques concernant le Hg et le Cd qui ont été supprimés des piles.

Tableau I - 1 : Répartition de certains éléments polluants dans les ordures ménagères exprimés en % (Rousseaux, 1988)

	Hg	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Piles et accumulateurs	93	50	-	-	22	-	45
Papiers - cartons	4	-	12	8	11	19	9
Matières organiques	2	-	5	-	18	10	-
Plastiques	1	40	-	-	25	9	4
Ferrailles	-	-	2	30	-	41	-
Métaux non ferreux	-	6	-	3	-	-	13
Verres	-	-	17	-	7	-	-
Textiles	-	-	4	2	3	-	-
Cuirs et caoutchoucs	-	4	45	5	2	-	14
Fraction fines (< 2 µm)	-	-	3	42	15	-	15

Outre les métaux lourds, le chlore est présent en grande quantité dans les ordures ménagères et est considéré comme un élément toxique. Le Chlore est estimé à 8 kg / T d'OM avant incinération (Chauvet-Tonnerre, 1990) et trouve son origine essentiellement dans les PVC, le papier et les produits végétaux contaminés par des organochlorés comme les pesticides. Le chlore est essentiellement toxique

lors du traitement des déchets par incinération car il va interagir avec l'hydrogène pour former un gaz acide (HCl). Il est également en partie responsable de la formation des dioxines et furannes chlorées.

4. Le traitement des ordures ménagères

Les ordures ménagères peuvent être traitées soit par traitements biologiques soit par tri des matériaux soit par traitements thermiques (incinération) soit par mise en décharge (Figure I - 2). Excepté la mise en décharge qui reste à l'heure actuelle le moyen de traitement majoritaire, les objectifs de ces différents traitements sont de réduire le potentiel polluant des ordures ménagères en même temps que leur volume et de valoriser ces ordures ménagères.

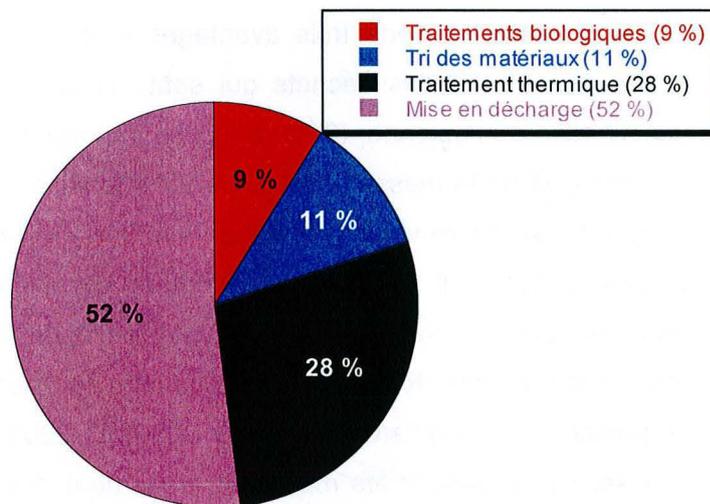


Figure I - 2 : Répartition (%) des différents types de traitements des ordures ménagères (ADEME, 2002).

Tous les pays n'accordent pas la même importance au divers mode de traitements des déchets. Si en France le tri des matériaux et leur recyclage reste en retard sur l'incinération et le stockage, ce mode de traitement, avec 43 %, est le plus

répandu au Pays-Bas (Miquel et Poignant, 1999). Les pays vastes comme le Canada ou les Etats Unis ont tendances à stocker leurs déchets (plus de 60 %) tous comme ceux possédant des PIB plus faibles, comme l'Espagne ou l'Italie (plus de 80 %). Les pays plus petits comme le Japon ou le Danemark pratiquent plus volontiers l'incinération (74 % et 60 % respectivement). Ces chiffres doivent toutefois être modérés car les statistiques ne sont pas effectuées de la même façon d'un pays à l'autre. Néanmoins, l'incinération reste le mode de traitement alternatif au stockage et à la base de cette étude.

5. L'incinération

5.1. Généralités

En 2002 en France, près de 45 % de la production de déchets était incinérée dans 168 usines d'incinération dont 116 pratiquaient la récupération d'énergie (ADEME, 2002). L'incinération possède trois avantages majeurs par rapport aux autres techniques de traitements des déchets qui sont (1) la suppression de la possibilité de contamination microbienne, (2) la réduction importante de la masse et du volume des déchets (1/3 de la masse et 10 % du volume initial restant) et (3) la récupération d'énergie pouvant être valorisée. Cependant, lors de l'incinération trois types d'effluents sont générés. Il s'agit des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères (MIOM), des cendres volantes et des résidus d'épuration des fumées d'incinération d'ordures ménagères (REFIOM) et des fumées épurées, rejetées dans l'atmosphère. La répartition de ces différents effluents (ADEME, 2002), illustrée sur la Figure I - 3 et pouvant varier suivant les modes de traitement des fumées, est la suivante pour les traitements à sec : pour une tonne d'ordures ménagères incinérée, environ 30 kg de REFIOM sont produits, 270 kg de MIOM sont extraits et 700 kg de fumées épurées sont évacuées dans l'atmosphère. La répartition pour l'UVE de Metz est la même excepté que les MIOM sont traités sur place (notamment séchées) et ne représentent plus au final que 22 %.

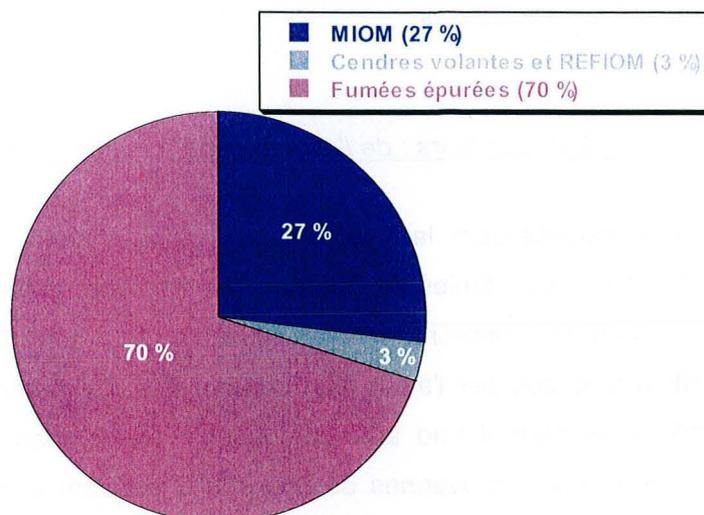


Figure I - 3 : Répartition des effluents issus de l'incinération d'ordures ménagères.

5.2. L'usine de valorisation énergétique (UVE) de Metz

En 2001, l'agglomération messine a mis en service une nouvelle UVE en remplacement de celle fermée en 1997. Cette usine, construite par ALSTOM, est équipée de deux lignes d'incinération identiques, d'une capacité horaire de 8 tonnes. L'échange thermique des fumées avec de la vapeur d'eau contenue dans des vaporisateurs et économiseurs permet la production d'énergie, équivalente sur l'année, au chauffage de 1754 appartements F4 de 90 m². Le principe de fonctionnement de l'UVE de Metz est décrit ci-après et illustré schématiquement sur la Figure I - 4.

5.2.1 Stockage des déchets

Les déchets, une fois collectés, sont transportés jusqu'à l'UVE puis déversés dans une fosse bétonnée servant au stockage. Ces déchets sont ensuite entassés et mélangés, à l'aide d'un grappin, de façon à les homogénéiser le mieux possible, ce qui permettra une meilleure combustion ultérieurement. Cette fosse est maintenue

constamment en légère dépression afin de prévenir d'éventuels envols et évite la diffusion des odeurs vers l'extérieur.

5.2.2. Les fours : de l'alimentation à la combustion des déchets

Les déchets stockés dans la fosse depuis quelques heures, sont amenés, à l'aide du grappin, dans les trémies de chargement. Par effet gravitaire, les ordures chargées dans les trémies, glissent lentement jusqu'au four afin d'être brûlées. Une fois la combustion amorcée par l'ajout d'un combustible, l'alimentation permanente en déchets ménagers permet une auto-combustion. Cette phase de combustion, s'opère à des températures moyennes de 850-900°C pouvant atteindre localement des températures maximales de 1600°C liées à des réactions fortement exothermiques. Le temps de résidence moyen des déchets au sein du four est d'une trentaine de minutes, l'avancement étant assuré, dans le cas de l'UVE de Metz, par une grille située à la base du four. Au niveau de cette grille est injecté de l'air secondaire, à une température de 100°C, afin d'optimiser la combustion des déchets. Cet ajout d'air a également pour effet de rendre l'atmosphère du four en excès d'O₂ donc globalement oxydante, cependant, la présence de différents états d'oxydation d'un même élément atteste de l'existence locale de conditions réductrices. Bien que de nombreux gaz s'évaporent au moment de la combustion des déchets, une pression inférieure à celle de l'atmosphère de l'ordre de -5 mm de colonne d'eau (50 Pa) est maintenue au niveau du four.

Suite à la phase de combustion, il y a production de fumées et d'imbrûlés. Les imbrûlés sont en grande partie représentés par les MIOM. Ils sont extraits puis refroidis par trempage et peuvent, après traitement (criblage, déferrailage...), être valorisés, notamment dans la filière bâtiment et travaux public et plus particulièrement en sous couche de route. Les fumées émises subissent une température de l'ordre de 1000°C dans la chambre de post-combustion, la norme imposant une température de 850°C pendant au moins deux secondes. Ces fumées contiennent des particules représentant une partie des imbrûlés et des gaz. Ces fumées doivent donc être épurées avant leur rejet dans l'atmosphère.

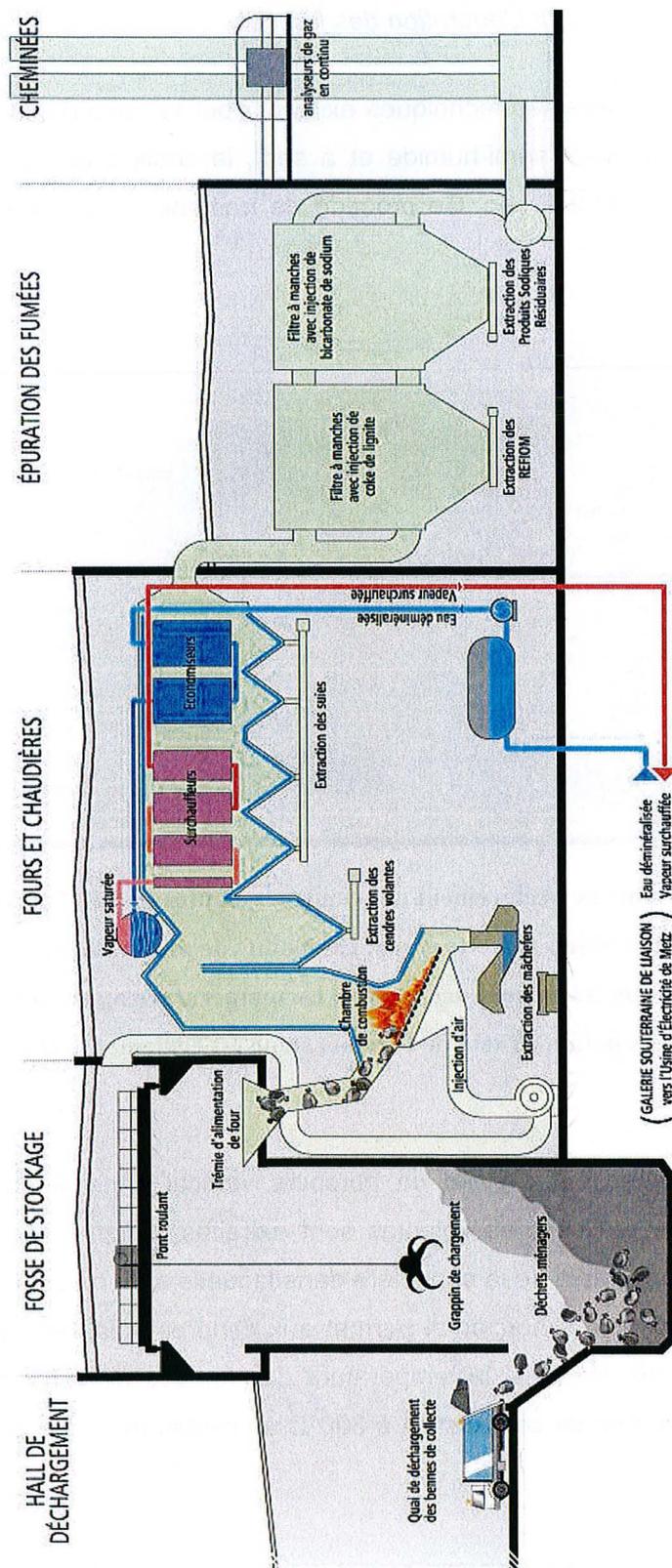


Figure I - 4 : Schéma de l'usine de valorisation énergétique (UVE) de la ville de Metz.

5.2.3. L'épuration des fumées

Parmi les différentes techniques existant pour le traitement des fumées d'une UVE (procédé humide, semi-humide et à sec), le choix pour l'UVE de Metz s'est porté sur le traitement à sec. Ce procédé de traitement des fumées est opéré en deux étapes majeures.

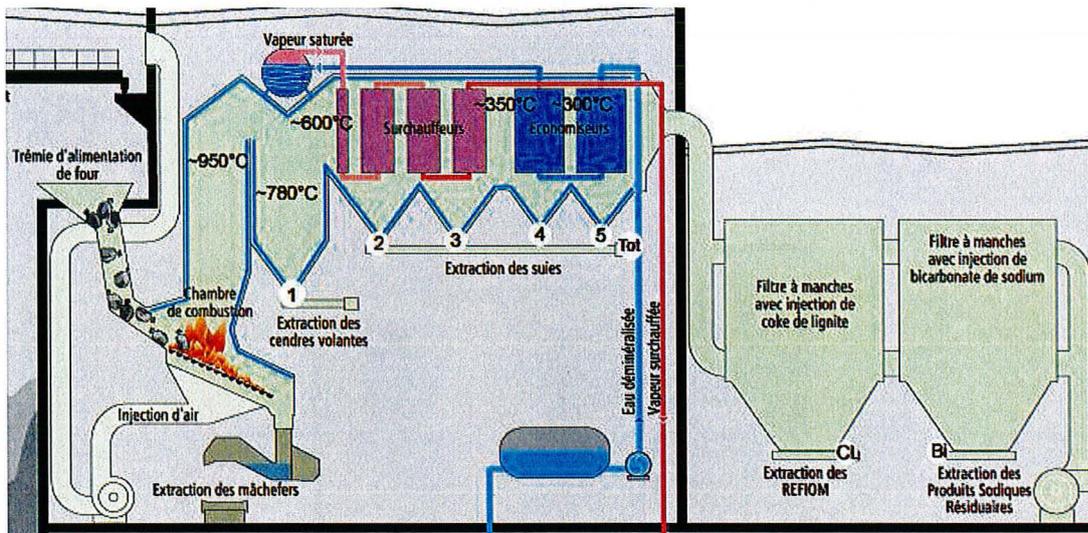


Figure I - 5 : Points de prélèvement des cendres volantes (1-5 et Tot) et des REFIO (CL-Bi) principaux objets de cette étude. Les points de prélèvements sont situés tout au long du parcours de traitement des fumées. La température approximative régnant en divers points au sein de l'incinérateur est également reportée.

* Les fumées ont d'abord un parcours vertical dans la chaudière à l'issue duquel les premières cendres volantes sont extraites. Ensuite, les fumées entrent dans la partie horizontale de la chaudière dans laquelle sont présents des échangeurs de chaleur. Ce parcours horizontal permet aux cendres volantes de décanter sous l'effet de la gravité. De plus, la température des fumées décroît depuis 950°C au-dessus de la chambre de combustion à 300°C au niveau des derniers économiseurs (Figure I - 5).

* Après les derniers économiseurs, les fumées restantes (gaz + poussières) vont être soumises au traitement des fumées au sens strict du terme. Ce traitement

s'effectue par l'intermédiaire d'un système de deux filtres à manches montés en série, précédés d'une injection de deux réactifs, du coke de lignite et du bicarbonate de sodium. Les deux réactifs sont injectés en proportion de la quantité de fumées, juste avant les filtres, puis ils sont piégés par les filtres à manches.

L'ajout du coke de lignite a pour but d'adsorber la grande majorité des gaz présents dans les fumées ainsi que d'arrêter les particules les plus fines qui n'ont pas décanté dans la première partie du traitement des fumées. Il permet également de piéger les composés organiques tels que les dioxines et les furannes. L'efficacité de ce filtre à adsorber les gaz est due à la très grande surface spécifique du coke de lignite (~300 m² / g).

Le bicarbonate de sodium a pour sa part, la fonction d'éviter des rejets acides dans l'atmosphère. Il neutralise les gaz nocifs (HCl, SO₂, HF) restant dans les fumées en deux étapes : (1) activation thermique formant du carbonate de sodium (Na₂CO₃), composé à haute surface spécifique et (2) neutralisation chimique des composés acides par le Na₂CO₃ nouvellement formé. Ces réactions donnent les équations bilans suivantes :



A l'issue de ce procédé, les espèces présentes dans les REFIOM issus du filtre au coke de lignite, aussi appelés Produits Sodiques Résiduels (PSR), sont le chlorure de sodium (NaCl) comptant pour 65% en masse, le Na₂CO₃ et le sulfate de sodium (Na₂SO₄), respectivement 20 % et 15 %, ainsi que de l'eau (H₂O), du dioxyde de carbone (CO₂) et du fluorure de sodium (NaF) en très faible proportion (Biccochi, 1998). Cette phase d'épuration des fumées est capitale pour le bon fonctionnement d'une UVE puisque c'est de son efficacité dont va dépendre la qualité des émissions atmosphériques.

Les fumées ainsi épurées vont finalement atteindre des températures oscillant entre 150°C et 200°C lors de l'émission et sont éjectées à des vitesses de l'ordre de 15 m/s (~50 km/h). La diminution de température favorisant la condensation de

différentes espèces au sein de l'incinérateur, s'opère tout au long du traitement des fumées (Figure I - 6).

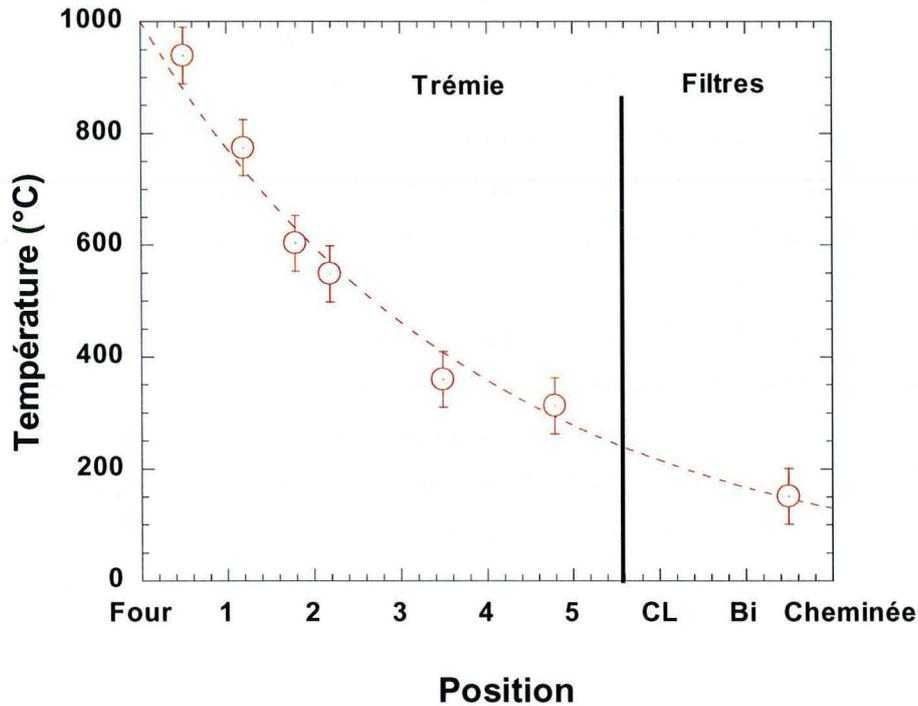


Figure I - 6 : Décroissance de la température au sein de l'incinérateur depuis le four jusqu'à l'émission dans l'atmosphère par les cheminées.

6. Problèmes liés à l'incinération

La réduction de volume des déchets a pour conséquence de concentrer les éléments dans les différents effluents, notamment les métaux (Bäverman et al., 1997; Belevi et Moench, 2000; Blaison, 1996; Delville, 2003; Freyssinet et al., 1998; LeForestier, 1996; LeForestier et Libourel, 1998). Outre leur concentration, leur toxicité peut également dépendre de leur spéciation, paramètre déterminant pour leur solubilité et leur biodisponibilité. La température diminuant, les espèces porteuses des métaux lourds attendues sont majoritairement des chlorures ou des

sulfates (Abanades et al., 2002; Verhaulst et al., 1996) qui de par leur solubilité en phase aqueuse ont un fort potentiel toxique.

Les fumées issues de la combustion des déchets contiennent des poussières dont la dangerosité pour la santé humaine est dépendante en partie de la taille des particules. En effet, les particules supérieures à 5 µm sont retenues par les muqueuses nasales alors que les particules les plus fines (taille inférieure à 0.5 µm) ne peuvent plus être rejetées par les poumons une fois inhalées, pouvant engendrer des maladies respiratoires chroniques ou des cancers du poumon. De plus, ces particules peuvent contenir des sels solubles et des métaux toxiques.

En plus des poussières, les fumées sont constituées en grande partie de polluants gazeux, répertoriés avec leurs effets sur la santé dans le Tableau I - 2. La plupart de ces rejets gazeux sont surveillés en continu à la cheminée de l'UVE.

Tableau I - 2 : Tableau de toxicité des différents polluants gazeux.

Polluant	Effet sur la santé et l'environnement
Monoxyde de carbone (CO)	-entraîne la mort en cas de concentrations élevés -participe à l'effet de serre et à la pollution photochimique
Chlorure d'hydrogène (HCl)	-irrite les poumons, provoque des brûlures de la peau -responsable des retombées acides
Fluorure d'hydrogène (HF)	-extrêmement irritant et toxique pour l'homme et la végétation
Oxydes de soufre (SOx)	-provoque l'inflammation des voies respiratoires -provoque des pluies acides
Oxydes d'azote (NOx)	-irrite les voies pulmonaires -responsable de la formation de smog et de pluies acides -NO participe à la destruction de la couche d'ozone
Dioxines et furanes	-effets pour l'instant méconnus sur l'homme, le seul clairement établi (à la suite de l'accident de Seveso) est la chloracné -propriétés toxicologiques variables selon l'espèce animale -agit comme défoliant
Composés organiques volatils (COV)	-cancérogènes -précurseurs de polluants participant au phénomène de pluies acides et à l'origine de formation d'ozone (en présence de NOx) dans la basse atmosphère -favorise la destruction de la couche d'ozone par libération de chlore en haute atmosphère

En conclusion, une synthèse des principales caractéristiques physiques et chimiques de l'UVE est reportée dans le Tableau I - 3.

Tableau I - 3 : Principaux paramètres physico-chimiques de l'UVE.

Déchets incinérés	90000 - 100000 T/an
Capacité par ligne (*2)	~8 T/h
Type de four	à grille
Pression au four	0.9995 bar
Température moyenne du four	850-900°C (max:1600°C)
Température moyenne post-combustion	1000°C
Pourcentage moyen de O ₂ au four	15%
Temps moyen de résidence des déchets	30 mn
Type de traitement des fumées	à sec, filtres à manches
Débit de fumées	35000 - 40000 Nm ³ /h
Vitesse moyenne d'éjection des fumées	15m/s
Effluents	Mâchefers valorisés : 22000 T/an (Mâchefers bruts : 27000 T/an) Cendres volantes : 800 T/an REFIOM coke de lignite : 1000 T/an REFIOM bicarbonate de sodium : 800 T/an
Moyenne des poussières émises à la cheminée	0.6 mg/Nm ³
Gaz moyen à l'émission	HCl : 2.71 mg/Nm ³ (10)* SO ₂ : 1.75 mg/Nm ³ (50)* CO : 7.54 mg/Nm ³ (50)* COT : 1.94 mg/Nm ³ (10)* NOx : 132.2 mg/Nm ³ (185)* HF : 0.47 mg/Nm ³ (1)*

* Valeurs limites journalières à ne pas dépasser

7. Références

- Abanades, S., Flamant, G., Gagnepain, B. et Gauthier, D., 2002. Fate of heavy metals during municipal solid waste incineration. *Waste Management & Research*, 20: 55-68.
- ADEME, 2002. <http://www.ademe.fr/Collectivites/cible-dechets.htm>
- Bäverman, C., Sapiej, A., Moreno, L. et Neretnieckx, I., 1997. Serial tests performed on municipal solid waste incineration bottom ash and electric arc furnace slag, in combination with computer modelling. *Waste Management & Research*, 15: 55-71.
- Belevi, H. et Moench, H., 2000. Factors Determining the element behavior in municipal solid waste incinerators. 1. Field studies. *Environmental Science and Technology*, 34(12): 2501-2506.
- Biccochi, s., 1998. Les polluants et les techniques d'épurations des fumées. Tec & Doc. Lavoisier, 150 pp.
- Blaison, C., 1996. Spéciation de polluants potentiels dans des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères - Evaluation des possibilités de réemploi en génie civil., Université de Nancy, lab. Env. et Miné., DEA Physique et Chimie de la Terre.
- Chauvet-Tonnerre, L., 1990. Risques liés à la mise en décharge des résidus de déchloruration des fumées provenant des usines d'incinération d'ordures ménagères., Ecole nationale de la Santé Publique - CEMAGREF, Rennes, 121 pp.
- Delville, N., 2003. Etude minéralogique et physico-chimique des mâchefers d'incinération des ordures ménagères (M.I.O.M.) en vue d'une utilisation en technique routière. Ph.D. Thesis, Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, 316 pp.

Freyssinet, P. et al., 1998. Evolution chimique et minéralogique des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères au cours de la maturation, doc n° 280, BRGM.

LeForestier, L., 1996. Résidus ultime de l'incinération des déchets ménagers. Caractérisation chimique et minéralogique, essais de stabilisation par vitrification et comportement à long terme des verres à la lixiviation. Thèse de 3ème cycle: 313 p.

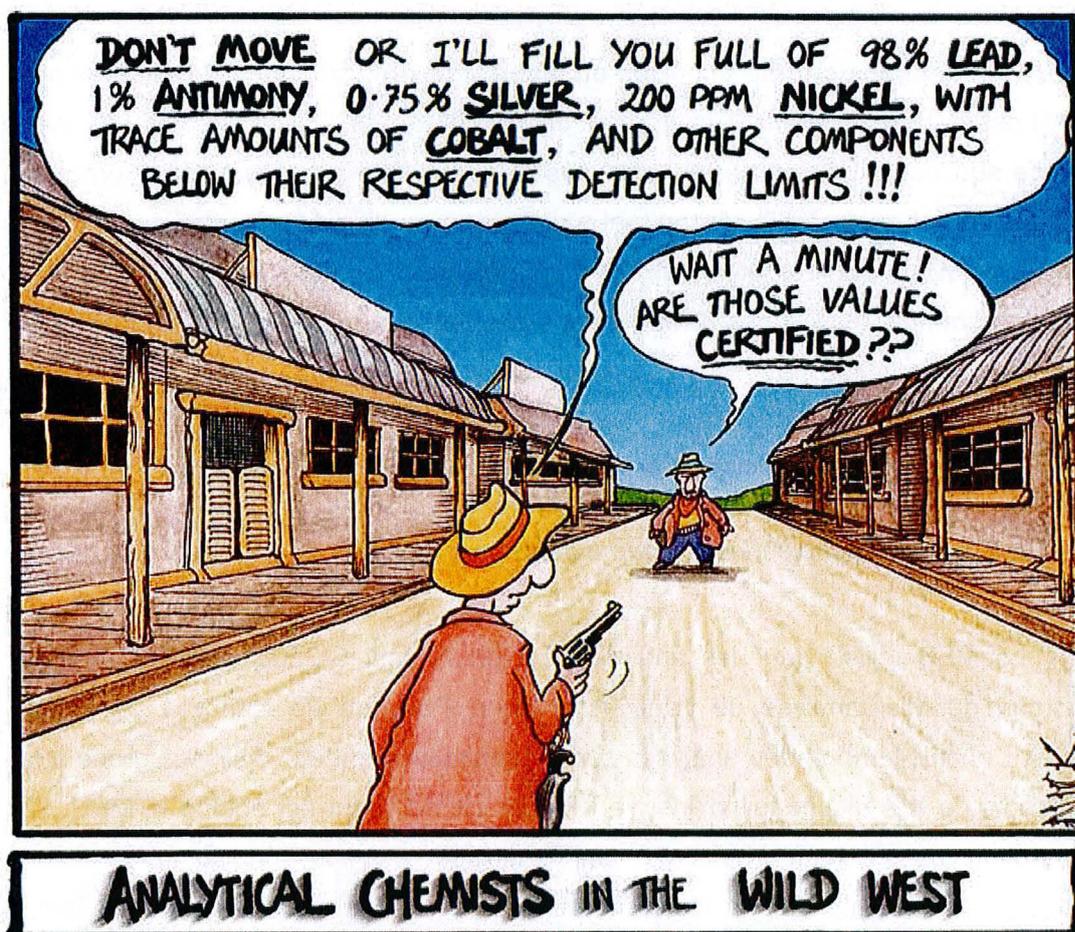
LeForestier, L. et Libourel, G., 1998. Characterization of flue gas residues from municipal solid waste combustors. *Environmental Science and Technology*, 32: 2250-2256.

Miquel, G. et Poignant, S., 1999. Les techniques de recyclage et de valorisation des déchets ménagers et assimilés, Rapport de l'Assemblée Nationale (N°1693) et du Sénat (N°415).

Rousseaux, P., 1988. Les métaux lourds dans les ordures ménagères : origines, formes chimiques, teneurs, Laboratoire de Chimie Physique Appliquée et de l'Environnement, INSA de Lyon.

Verhulst, D., Buekens, A., Spencer, P.J. et Eriksson, G., 1996. Thermodynamic Behavior of Metal Chlorides and Sulfates under the Conditions of Incineration Furnaces. *Environmental Science and Technology*, 30: 50-56.

Chapitre II- Protocoles analytiques



Au cours de ce travail, des analyses minéralogiques, chimiques et isotopiques ont été effectuées. Ces analyses ont nécessité l'utilisation et / ou le développement de diverses techniques analytiques. Une attention particulière est portée à ces dernières.

1. Analyses minéralogiques

1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Ces analyses ont été acquises au laboratoire environnement et minéralurgie (LEM) par Isabelle Bihannic. L'instrument utilisé est de type Bruker D8 advance avec un tube au Cobalt. Une partie des analyses a été réalisée avec un monochromateur avant et un détecteur à flux gazeux, et suite à une modification, l'autre partie a été réalisée sans monochromateur et avec un détecteur à scintillation. A partir des diffractogrammes, deux types d'informations peuvent être obtenus, l'un quantitatif et l'autre semi-quantitatif.

1.2. La microscopie électronique à balayage (MEB)

Le MEB utilisé pour les analyses est un Hitachi S-2500 situé au Service Commun de Microanalyse de l'Université Henri Poincaré de Nancy 1 par Alain Kohler. Ponctuellement, des analyses semi-quantitatives ont été réalisées grâce à la spectrométrie X à dispersion d'énergie KEVEX 4850-S dont est équipé le MEB. La préparation des échantillons pour ces analyses a nécessité uniquement un recouvrement du filtre par un film de carbone afin de le rendre conducteur. Cette technique a été restreinte à la caractérisation des particules émises de l'UVE.

1.3. La spectroscopie Raman

Les analyses par spectroscopie Raman ont été obtenues sur un instrument de type Labram (Dilor) équipé d'un filtre Notch et d'un laser d'argon ionisé à 514.5 nm ainsi que d'un détecteur CCD. L'instrument utilisé est situé au laboratoire de Géologie et Gestion des Ressources Minérales et Energétiques (G2R) de Nancy et dirigé par Thérèse Lhomme. Cette technique a également été restreinte à la recherche des phases minérales émises par l'UVE. Les échantillons ne nécessitent pas de préparation particulière.

1.4. La spectroscopie InfraRouge

Les analyses par spectrométrie Infrarouge ont été effectuées par Odile Barrès sur un appareil de type Bruker IFS 55 équipé d'un microscope infrarouge situé au LEM. Une fois encore cette technique n'a été exploitée que dans le cadre de la recherche des phases minérales émises de l'UVE. Ces analyses permettent une complémentarité avec celles obtenues par spectroscopie Raman.

2. Analyses chimiques

Toutes les analyses chimiques ont été réalisées au Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM). Les éléments majeurs ont été mesurés par ICP-AES (Jobin-Yvon JY 70 type II et Thermo Iris) et les éléments en traces par ICP-MS (Perkin-Elmer Elan 5000 et Thermo X7)(Carignan et al., 2001).

Les éléments non dosés en routine par ICP-MS ou ICP-AES ont fait l'objet d'analyses plus spécifiques au laboratoire de chimie du SARM. Ainsi, le Se a été analysé par GFAAS (Marin et al., 2001), le Hg par AAS avec la technique de l'amalgame, le C et le S par mesure d'absorption infrarouge et le Cl et le F par potentiométrie (Vernet et al., 1987).

L'analyse des éléments traces dans les lichens a nécessité plus de développement. Les lichens préalablement séchés ont été réduits en poudre à l'aide d'un moulin à persil. A l'issue de cette étape de légères différences de granulométrie ont été observées. Typiquement, 60 mg de poudre de lichens séchés sont pesés et mis en solution (Doucet et Carignan, 2001) avant d'être repris dans une solution de métaborate de lithium pour l'analyse. Des mesures sur des matériaux de référence, des blancs, et sur différentes granulométries ont été acquises.

2.1. Les valeurs de contrôle sur les matériaux de référence

Les valeurs d'un matériel de référence (géostandard de basalte, BR) lors de différentes sessions d'analyses sont reportées dans le Tableau II - 1. Ce matériel est analysé tous les cinq échantillons et permet de s'affranchir des dérives instrumentales pouvant survenir au cours d'une session d'analyse. Ces valeurs sont, à l'incertitude près, dans la gamme des valeurs certifiées, ce qui implique un bon fonctionnement de l'ICP-MS lors des analyses. En complément à l'analyse répétée du BR, des lichens de référence sont introduits dans les séries d'analyses des échantillons. Ces lichens subissent le même traitement chimique que les échantillons et permettent de s'assurer qu'il n'y a pas eu d'altération de la composition chimique au cours de celui-ci (Tableau II - 2).

Tableau II - 1 : Valeurs de contrôle obtenues sur le géostandard de basalte BR lors d'une session d'analyses et valeurs de travail pour ce matériel.

	Cd ($\mu\text{g/g}$)	Cu ($\mu\text{g/g}$)	Pb ($\mu\text{g/g}$)	Zn ($\mu\text{g/g}$)
BR	0.30	69	4.8	162
BR	0.33	69	4.9	195
BR	0.38	79	5.1	192
BR	0.30	76	4.7	158
BR	0.30	72	5.0	181
Moyenne	0.32	73	4.9	178
écart type	0.03	4	0.2	17
Carignan et al. 2001	0.32 \pm 0.09	72.1 \pm 2.8	5 \pm 0.4	175 \pm 8
Govindaraju 1995	0.15	72 \pm 6	5 \pm 2.5	160 \pm 10

Tableau II - 2 : Valeurs obtenues sur les lichens de référence BCR CRM 482 ET LOO1 pour deux sessions d'analyses. Les valeurs certifiées sont reportées pour comparaison.

Ref. Ech.	Cd ($\mu\text{g/g}$)	Cu ($\mu\text{g/g}$)	Pb ($\mu\text{g/g}$)	Zn ($\mu\text{g/g}$)	Al ($\mu\text{g/g}$)
BCR	0.56	7.44	40	101.3	1482
BCR	0.52	7.06	37	95.7	1223
BCR	0.44	7.19	38	94.5	1247
BCR	0.46	6.59	36	93.5	1056
BCR	0.52	7.47	44	103.5	1296
Moyenne	0.50	7.15	39	97.7	1261
écart type	0.05	0.36	3	4.4	153
Valeurs certifiées	0.56 +/- 0.02	7.03 +/- 0.37	41 +/- 0.86	100.6 +/- 2.99	1103 +/- 68
L001	0.36	6.67	17	53	831
L001	0.36	6.52	18	56	841
L001	0.41	6.51	17	54	807
L001	0.40	6.68	19	57	959
L001	0.40	6.74	18	57	888
Moyenne	0.39	6.62	18	56	865
écart type	0.02	0.10	1	2	60

2.2. Les valeurs des blancs

Les valeurs obtenues sur les blancs vont apporter des renseignements sur l'éventuel degré de contamination des échantillons lors de la préparation. La mesure des blancs est indispensable à la validation d'une analyse. En effet, bien que relativement purs, les différents acides peuvent contenir des quantités variables des éléments à quantifier. La mesure des blancs permet de connaître la quantité minimum d'échantillon à traiter afin que la contribution du blanc soit négligeable. Une autre source de contamination peut être le matériel utilisé. Des mesures de blancs sont effectuées à différentes étapes expérimentales. Les valeurs sur les blancs totaux (dissolution et dilution de reprise dans le métaborate de lithium) sont reportées dans le Tableau II - 3. Ces valeurs se situent proches ou sous les limites de détection (LD) des éléments, expliquant l'incertitude de leurs mesures. Les blancs liés à toute la procédure de préparation des échantillons pour l'analyse élémentaire ont de faibles teneurs compte tenu de la quantité analysée dans les échantillons et sont considérés comme négligeables pour ces analyses.

Tableau II - 3 : Valeurs des blancs (dissolution + dilution métaborate de lithium) pour deux sessions d'analyses, limite de détection (3*écart type) et valeur moyenne dans les échantillons pour comparaison.

	Cd (µg/g)	Cu (µg/g)	Pb (µg/g)	Zn (µg/g)
Blanc	0.02	0.2	0.02	3.78
Blanc	0	0.08	0	0.51
Blanc	0	0.12	0.02	1.21
Blanc	0.01	0.02	0.02	1.43
Blanc	0.04	0	0.02	1.47
Moyenne	0.01	0.08	0.02	1.68
écart type	0.02	0.08	0.01	1.24
3*écart type	0.05	0.24	0.03	3.71
Moy. Ech.	0.31	7.8	15.19	70.18

2.3. La granulométrie des poudres de lichens

Les valeurs obtenues pour la composition chimique des différentes tailles granulométriques sont consignées dans le Tableau II - 4. Aucune variation significative ni même systématique entre les différentes fractions d'un même lichen n'est observée. Seul l'Al montre de petites variations avec une tendance à l'appauvrissement dans les fractions les plus grossières. Néanmoins, il n'y a pas d'incidence majeure sur les résultats analytiques considérant une homogénéisation au niveau de la prise d'essai.

Tableau II - 4 : Valeurs du Cd, Pb, Zn, Cu et Al dans un lichen en fonction de la granulométrie observée lors de la réduction en poudre.

	Cd (ppm)	Cu (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)	Al (ppm)
Fraction totale	0.19	7	13	58	1483
<102µm	0.19	10	13	58	1304
102µm<<175µm	0.18	11	13	55	1221
175µm<<300µm	0.18	11	13	57	1016

3. Analyses isotopiques

3.1. Spectromètre de masse multicollecteurs couplé à une source plasma induite (MC-ICP-MS)

La spectrométrie de masse par thermo-ionisation (TIMS) a longtemps été la méthode de prédilection pour effectuer des mesures précises de composition isotopique en sciences de la Terre. Cette méthode est basée sur l'émission des ions d'un échantillon déposé sur un filament par chauffage de celui-ci à des températures de l'ordre de 1000°C à 2000°C. Cette technique, très performante pour certains éléments tel que le Sr ou Nd, est cependant moins bien adaptée pour des éléments à haut potentiel de première ionisation (> 7 eV), ce qui est le cas pour des éléments tel que Hf ou Mo.

L'apparition des spectromètres de masse couplés à une source plasma, équipés d'un filtre en énergie, d'un secteur magnétique et d'un système de multi-collection a ouvert de nouveaux horizons pour les analyses isotopiques précises des éléments depuis le Li jusqu'à l'U (Halliday et al., 1998; Halliday et al., 1995). Le plasma d'Ar utilisé dans ce type d'appareil est la principale différence vis à vis du TIMS et est l'avantage majeur puisque tous les éléments possédant un potentiel de première ionisation inférieure à celui de l'Ar (16 eV) vont potentiellement pouvoir être ionisés. Pratiquement, les éléments ayant un potentiel de première ionisation inférieur à 10 eV vont être efficacement ionisés et peuvent être facilement analysables. Cet avantage au niveau du fort potentiel d'ionisation se trouve être également un inconvénient puisqu'il n'y a pas d'ionisation préférentielle d'un élément par rapport à un autre. De plus, ce type d'instrument est soumis à un fort fractionnement de masse instrumental qu'il est nécessaire de contrôler pour pouvoir, le cas échéant, s'en affranchir. Il est également nécessaire d'éliminer les interférences spectrales ou non spectrales pouvant être générées par des ions isobariques, des ions doublement chargés, des composés polyatomiques ou des charges différentes dans le faisceau ionique. L'instrument qui a été utilisé pour les analyses isotopiques de ce travail est un MC-ICP-MS de type Isoprobe développé par Micromass, UK (maintenant GV instruments) représenté schématiquement en Figure II - 1.

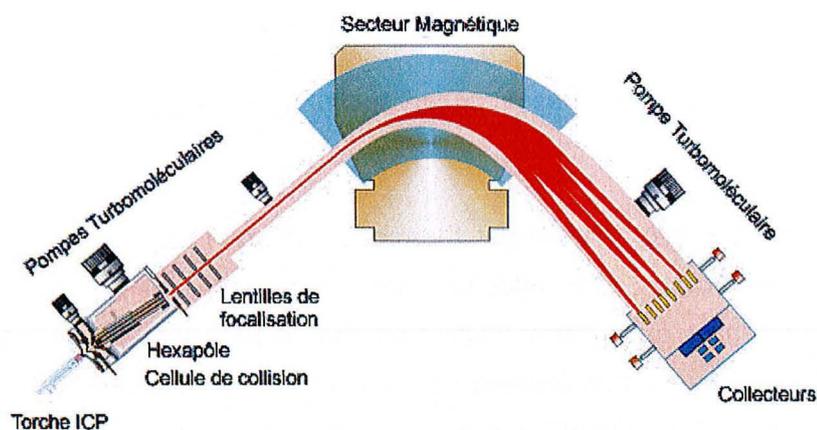


Figure II - 1 : Coupe schématique d'une MC-ICP-MS type Isoprobe, modifié d'après un document GV instruments.

3.1.1. De la solution à l'ionisation

Bien qu'il soit possible de coupler un système d'ablation laser sur les MC-ICP-MS afin d'effectuer des analyses *in situ* (Young et al., 2002), les échantillons analysés sont généralement introduits sous forme de solution, ce qui fut le cas lors de ce travail. La solution est aspirée par le biais d'un cathéter avant d'atteindre le nébuliseur. Le rôle du nébuliseur est de transformer la solution en aérosol ayant une taille inférieure à quelques dizaines de micromètres afin de pouvoir être ionisés par le plasma. Cette étape est l'une des plus critiques pour les instruments équipés d'une source plasma. Cependant, ce type de nébulisation conduit à un faible rapport échantillon introduit sur échantillon transmis, typiquement de l'ordre de 2 % à 4 %. Des systèmes d'introduction plus efficaces tel que le micronébuliseur désolvateur type aridus® ou la génération d'hydrure ont été développés pour ces instruments mais ne seront pas traités ici.

Après avoir été nébulisé, l'aérosol est entraîné par dépression (créée par un flux d'Ar) dans la chambre de nébulisation, ici de type cyclonique. Cette chambre de nébulisation a pour rôle de décanter les aérosols, les plus gros tombant au fond de la chambre puis étant éliminés par drainage, les plus fins étant entraînés dans le

système torche par le flux d'Ar. Les aérosols ainsi transportés atteignent le plasma où ils vont être ionisés (Figure II - 2).

Le plasma est généré dans la torche en quartz grâce à la circulation d'un courant alternatif de haute fréquence au niveau des spires de radio fréquence. Ce courant induit un champ magnétique variable entraînant la mise en mouvement des électrons libres dans le gaz d'Ar provenant d'un tube concentrique situé dans la torche (Ar intermédiaire de la Figure II - 2). Grâce à un arc électrique de haute tension le plasma est initié puis est auto entretenu par l'interaction entre le courant alternatif et le gaz d'Ar ionisé. La température engendrée par le plasma varie entre 6000 K et 10000 K. A des températures aussi élevées, la torche en quartz doit être refroidie, ce qui est assuré par la circulation d'un gaz d'Ar de refroidissement porté par le tube le plus externe de la torche (Figure II - 2).

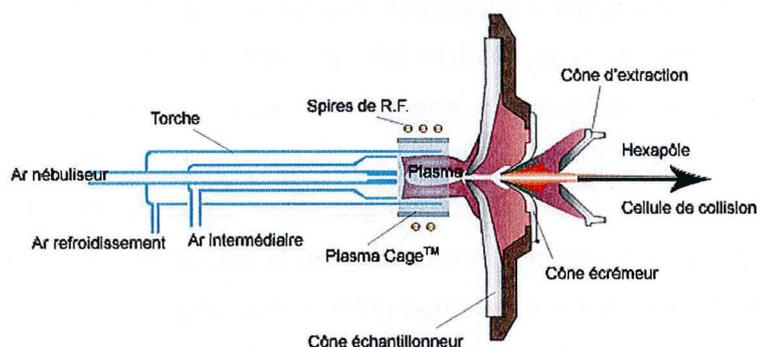


Figure II - 2 : Schéma général de la source plasma de l'Isoprobe, modifié d'après un document GV instruments.

Après avoir été ionisé dans le plasma, les ions doivent être extraits de celui-ci. Cette extraction est effectuée à l'interface qui consiste en une succession de cônes (Figure II - 2) en nickel, aluminium ou platine (nickel et aluminium dans le cadre de cette étude) couplée à une diminution de la pression (de 1 bar (pression

atmosphérique) à 10^{-4} - 10^{-5} mbar dans la cellule de collision puis 10^{-8} mbar dans l'analyseur) et à une différence de potentiel de l'ordre de 6000 V.

La plasma cageTM présentée sur la Figure II - 2 a été développée par GV instruments dans le but d'améliorer les performances de l'instrument lors de l'analyse de la composition isotopique des éléments de masse inférieure à celle du Fe. Cet équipement permet d'augmenter le rapport signal de l'échantillon sur bruit instrumental. Dans le cadre de cette étude, la plasma cageTM n'a pas été utilisée.

3.1.2. De la cellule de collision hexapôle au système de collection

Une fois extrait du plasma, les ions sont entraînés dans la cellule de collision hexapôle (Figure II - 3). Cette dernière est spécifique à l'Isoprobe et joue le rôle de filtre en énergie se substituant à l'utilisation d'un secteur électrostatique présent sur les autres instruments de type MC-ICP-MS. En effet, à l'entrée de la cellule de collision hexapôle, la dispersion en énergie des ions est très large, typiquement 30 eV, ce qui ne permet pas une bonne séparation des ions en fonction de leur rapport masse sur charge. L'introduction de gaz secondaires tels que l'Ar, l'H ou l'He dans la cellule de collision permet la réduction de la dispersion en énergie à moins de 1 eV. Cette réduction peut être obtenue grâce à l'échange d'énergie lors de chocs entre les ions de l'échantillon et le gaz inerte de la cellule de collision. La présence de l'hexapôle permet de contraindre le mouvement des ions le long de l'axe optique. La cellule de collision possède un autre intérêt, celui de pouvoir éliminer certains ions polyatomiques indésirables tels que les hydrures, les dimères ou les oxydes d'Ar.

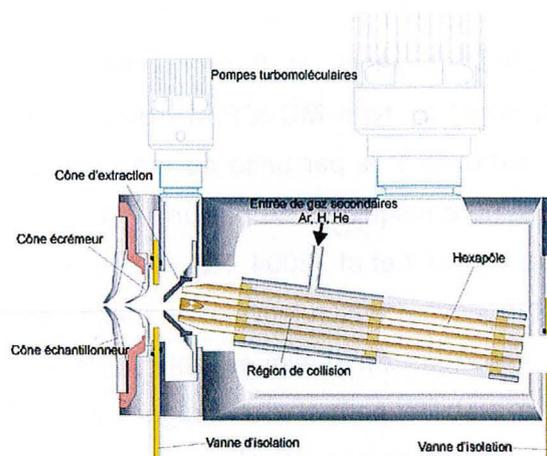


Figure II - 3 : Coupe schématique de l'interface et de la cellule de collision hexapôle de l'Isoprobe, modifié d'après un document GV instruments.

A la sortie de la cellule de collision hexapôle, les ions sont focalisés par un système de lentilles puis accélérés dans un champ électrostatique à haute tension (6000 V) avant de pénétrer dans le secteur magnétique (Figure II - 1). Là, les ions vont pouvoir être séparés en fonction de leur rapport masse sur charge, qui va conditionner la trajectoire des ions selon l'équation :

$$R = \sqrt{\frac{2mU}{qB^2}}$$

où R est le rayon de courbure, m la masse de l'ion, q la charge de l'ion, U la tension d'accélération et B l'intensité du champ magnétique. Deux ions de charge +1 pourront donc être séparés en fonction de leur masse. Les ions ainsi séparés vont être collectés sur des cages de Faraday. L'Isoprobe en possède neuf, indépendamment mobiles, permettant la collection simultanée d'ions montrant une différence de masse de l'ordre de 17 %.

3.2. Le fractionnement de masse instrumental

Comme signalé précédemment, le fractionnement de masse instrumental engendré dans un instrument de type MC-ICP-MS est très important. Le biais de masse mesuré est de l'ordre de 1 % par unité de masse pour les éléments lourds comme le Pb et peut atteindre jusqu'à 40 % par unité de masse pour les éléments légers tels que le B ou le Li (Millot et al., 2004; Rehkämper et al., 2000). Cependant, le biais de masse observé s'avère être relativement stable dans la plupart des cas, avec typiquement des variations de quelques pour mille au cours d'une même session d'analyse. Cette stabilité permet d'envisager une correction du biais de masse et un certain nombre de lois ont été décrites dans ce but (loi linéaire, loi de puissance ou loi exponentielle). La loi la plus adaptée dans la plupart des cas est la loi exponentielle exprimée sous la forme :

$$r = R \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^\beta$$

avec r le rapport mesuré des isotopes de masse M_1 et M_2 , R le rapport vrai des isotopes de masse M_1 et M_2 et β le facteur de biais de masse.

Afin d'obtenir des mesures précises de la composition isotopique des échantillons, différentes techniques de corrections du fractionnement instrumental ont été développées depuis 10 ans. La première technique consiste en une normalisation interne, pour laquelle un rapport fixe est supposé et le biais de masse est calculé en fonction de ce rapport puis propagé sur les autres isotopes. Cette technique est essentiellement utilisée dans la recherche des anomalies nucléosynthétiques comme pour le Mo ou lors de la mesure d'isotopes radiogéniques possédant au moins deux isotopes stables, comme pour le Nd. La deuxième technique consiste en une normalisation externe, où un élément proche en masse de celui à analyser et de composition isotopique connue est introduit dans la solution. Cette technique est la plus fréquemment utilisée pour les mesures de la composition isotopique du Cu - Zn et Tl - Pb plus particulièrement bien que d'autres couples ait

été utilisés tels que Cd - Ag ou Cd - Sb, Fe - Ni ou Fe - Cu, Ge - Ga. Une troisième technique, connue sous le nom de "*standard-sample bracketing*", a été empruntée à la spectrométrie de masse à source gazeuse. Cette technique consiste à mesurer une référence avant et après chaque échantillon et à interpoler la variation du fractionnement de masse instrumentale entre les références sur l'échantillon. Une dernière technique utilisée oscillant entre une normalisation interne et externe est la technique du double ou triple "*spike*". Cette méthode est cependant restreinte aux éléments possédant au moins quatre isotopes et bien que toutes les techniques nécessitent de nombreuses attentions, celle-ci peut conduire à de gros biais de mesure si son utilisation n'est pas parfaitement contrôlée.

Au cours de cette étude, les techniques de normalisation externe et de "*standard-sample bracketing*" ont été utilisées. La première pour les mesures de la composition isotopique du Pb, la seconde pour les mesures de la composition isotopique de Cd et les deux techniques combinées pour les mesures de Zn.

3.3. Les analyses isotopiques du Zn

Le Zn possède cinq isotopes stables de masse 64, 66, 67, 68, 70 ayant des abondances de 48.63 %, 27.9 %, 4.1 %, 18.75 % et 0.62 % respectivement. Compte tenu de la faible abondance de ^{70}Zn , de la limitation à neuf collecteurs et de la recherche de fractionnement dépendant de la masse, cet isotope n'a pas été analysé lors de ce travail. La Figure II - 4 montre la séquence utilisée lors de la mesure des isotopes du Zn ainsi que les interférents isobariques potentiels. Des études détaillées des interférences spectrales et non-spectrales pouvant altérer la justesse et la précision de la mesure isotopique du Zn ainsi que les moyens de s'en affranchir ont déjà été rapportés lors de précédents travaux (Maréchal et al., 1999; Mason et al., 2004a; Mason et al., 2004b). Le meilleur moyen d'éliminer une majorité des interférences est d'isoler le Zn du reste de la matrice de l'échantillon. Cet isolement s'obtient par séparation chimique sur résine échangeuse d'ions. La méthode utilisée lors de ce travail a été adaptée d'après des travaux de Mason (2003) et de Maréchal (1999). Mason (2003) a effectué de nombreux tests avec des matrices différentes

afin d'étudier le déplacement des pics d'élution suivant la nature de la matrice de l'échantillon.

Sequence	^{62}Ni 0.0359	^{63}Cu 0.69174	^{64}Zn 0.4863	^{65}Cu 0.30826	^{66}Zn 0.2790	^{67}Zn 0.0410	$^{135}\text{Ba}^{2+}$ 0.0659	^{68}Zn 0.1875	^{69}Ga 0.60108
Interférences isobariques			^{64}Ni 0.910	$^{130}\text{Ba}^{2+}$ 0.11		$^{134}\text{Ba}^{2+}$ 0.0242		$^{136}\text{Ba}^{2+}$ 0.0785	$^{138}\text{Ba}^{2+}$ 0.7170
Détecteurs	L3	L2	Ax	H1	H2	H3	H4	H5	H6

Figure II - 4 : Représentation de la séquence d'analyse des isotopes du zinc. Les interférences isobariques sont également indiquées. L'abondance de chaque isotope et interférent est aussi reportée.

Dans le cadre de cette étude, une vérification de la position du pic d'élution du Zn a été effectuée et est montrée sur le diagramme de la Figure II - 5. Pour cette séparation, 2 ml de résine anionique hydratée (AGMP1) sont chargés sur 3.5 cm de hauteur dans une colonne en polyéthylène Bio-Rad® (Bio-Rad laboratories, CA, USA). Lors de l'isolement du Zn, la grande majorité de la matrice et le Cu sont éliminés dans les 30 premiers ml en HCl 7 N. Il est important que cette matrice soit éliminée car elle peut contenir des éléments tel que le Ti susceptible de former des oxydes ou hydroxydes pouvant interférer sur les masses du Zn. Il est également indispensable d'éliminer la totalité de la fraction de Cu car la méthode utilisée pour l'analyse isotopique du Zn est une correction inter-éléments utilisant le Cu comme élément dopant. En plus de la normalisation interne et afin de mieux contrôler la dérive du fractionnement de masse instrumental, qui dans le cas du Zn, est inférieure à 2 ‰ au cours d'une même session d'analyse (Figure II - 6), les échantillons sont également encadrés par une mesure de la solution de référence. Les résultats de la composition isotopique de Zn sont exprimés en notation delta ^{66}Zn ($\delta^{66}\text{Zn}$) en ‰ par rapport à la référence (Zn JMC Lyon). Cette façon de reporter les résultats permet de s'affranchir du besoin de mesurer les rapports isotopiques absolus.

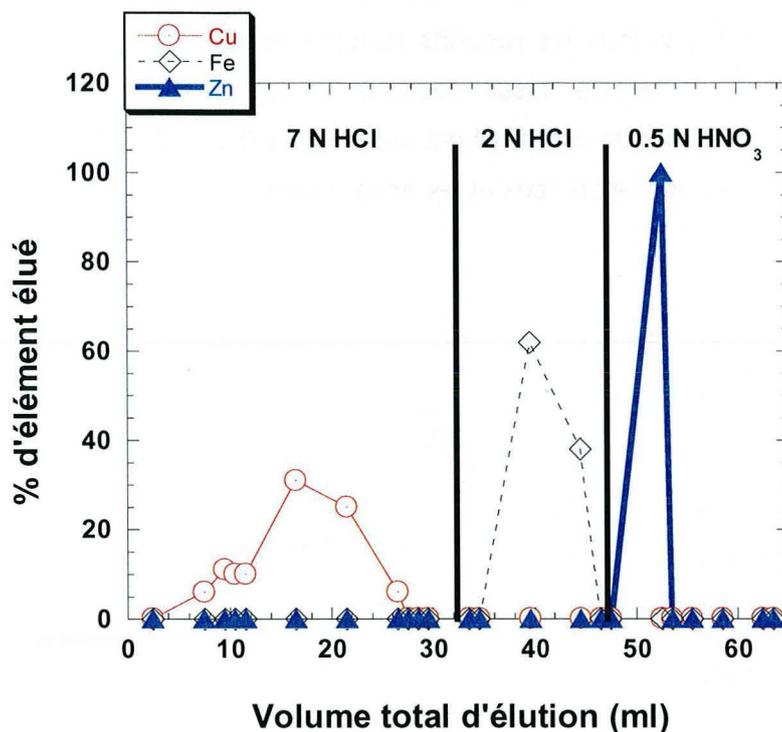


Figure II - 5 : Elution du Zn lors de la séparation par résine anionique macroporeuse échangeuse d'ions AGMP1.

La normalisation externe nécessite l'incorporation de Cu (NBS 976 dans ce cas) dont la composition isotopique est connue à la solution de Zn et dans des proportions proches d'un rapport 1 dans le cas présent. Une relation entre les biais de masse du Cu NBS 976 et du Zn JMC Lyon pour la solution de référence est établie à chaque session d'analyse. Le biais de masse subi par le Cu NBS 976 dans l'échantillon est alors reporté sur la régression établie sur la solution de référence permettant d'obtenir le biais de masse du Zn et de corriger les mesures (Figure II - 7). Si la séparation du Cu et du Zn n'est pas parfaite, une erreur va être introduite au moment de la correction du biais de masse avec le Cu et la mesure de l'échantillon ne sera pas juste. Une seconde solution de référence très fractionnée par rapport à la solution de Zn JMC Lyon ($\delta^{66}\text{Zn} = -8.6\text{‰}$) a également été utilisée pour vérifier la justesse des analyses, il s'agit de la solution interne de Zn accutrace. Dans ces conditions, l'analyse d'un échantillon ne sera prise en compte que si les références encadrant ce dernier ne montrent pas une variation supérieure à 0.15‰ et si

l'échantillon analysé ne montre pas d'évidence d'interférences spectrales ou non spectrales, c'est à dire si tous les rapports isotopiques considérés sont en accord avec la loi de fractionnement de masse théorique. La reproductibilité à long terme de cette méthode tout au long de ce travail est estimée à $\pm 0.10 - 0.13 \text{ ‰}$ ($2 \times$ écart type, 95 % de confiance) sur les références et les échantillons.

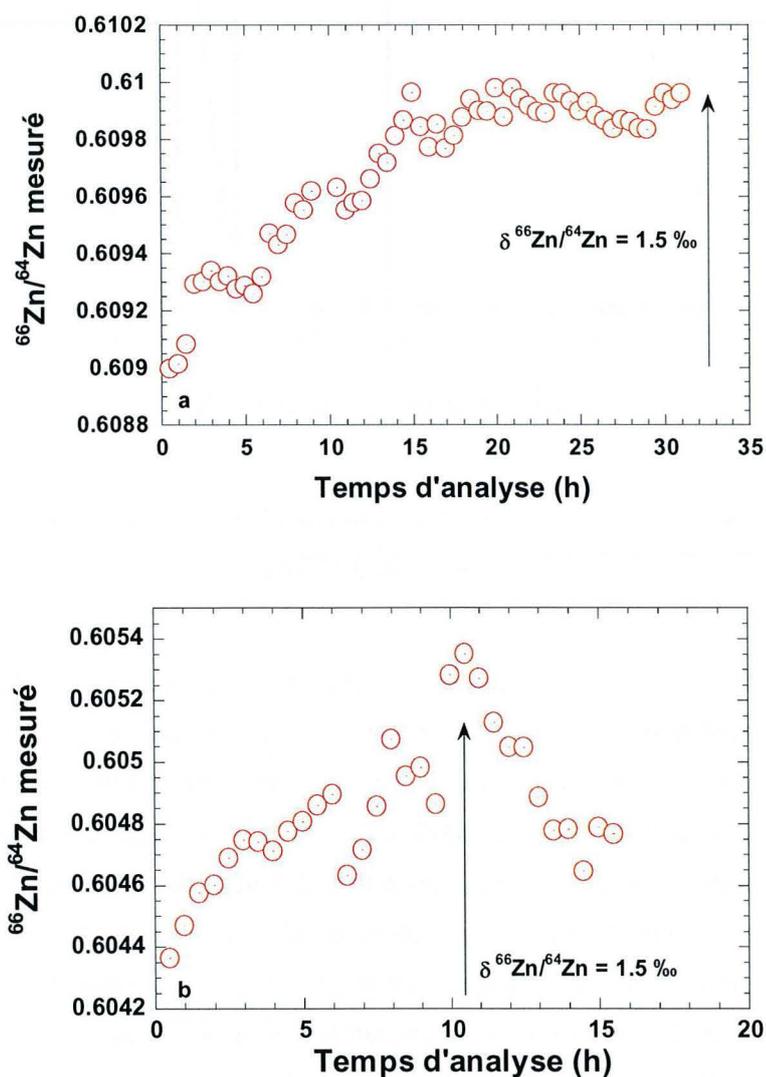


Figure II - 6 : Evolution du rapport $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ mesuré pour la solution de référence Zn JMC Lyon en fonction du temps sur deux sessions différentes. La variation totale de ce rapport représente environ $\delta^{66}\text{Zn} = 1.5 \text{ ‰}$. En a, session d'une trentaine d'heure sur l'Isoprobe au CRPG. En b, session d'une quinzaine d'heure sur le Plasma 54 de Lyon.

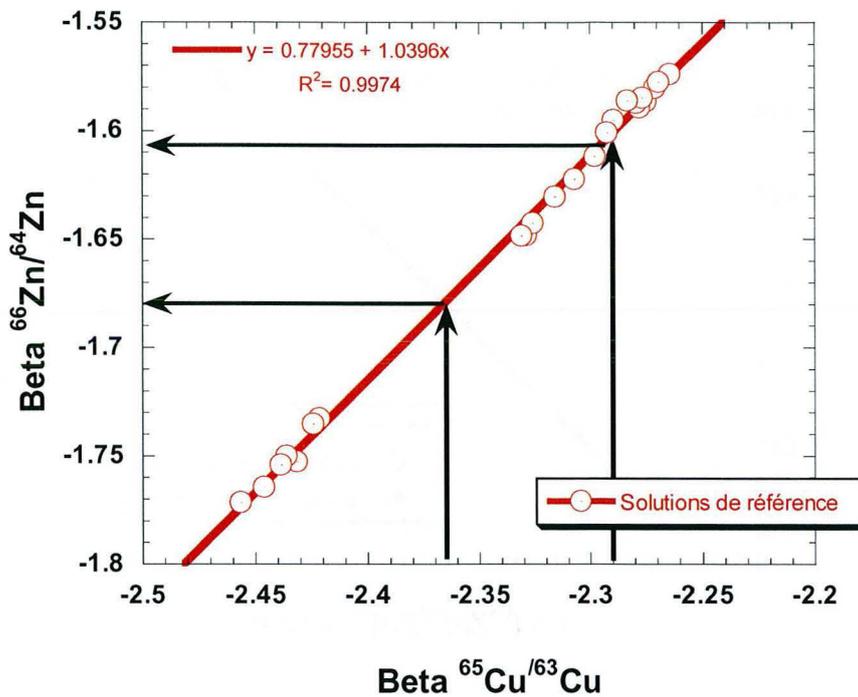


Figure II - 7 : Diagramme schématisant la technique de normalisation externe pour les analyses isotopiques de Zn. Le Cu est utilisé comme élément dopant. Une régression linéaire est calculée sur les solutions de références avant de corriger les mesures effectuées sur les échantillons. Le beta Cu calculé pour l'échantillon est reporté sur la droite permettant d'obtenir le beta Zn correspondant, lequel sera utilisé pour corriger les rapports mesurés.

La Figure II - 8 montre l'effet de charge que peut avoir le Fe lorsqu'il est présent dans la fraction de Zn. Les valeurs mesurées ne sont plus en accord avec la droite de fractionnement de masse théorique ($0.5 \cdot \ln (^{68}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}) = \ln (^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})$) alors qu'après une deuxième purification du Zn et l'élimination complète du Fe, les mesures sont à nouveau cohérentes avec cette droite théorique. Cet effet du Fe sur les analyses des isotopes du Zn a déjà été reporté dans un travail récent (Archer et Vance, 2004). Le même genre de phénomène de déviation serait visible si les échantillons ou les références montraient des interférences spectrales significatives car l'abondance d'un des isotopes serait en excès.

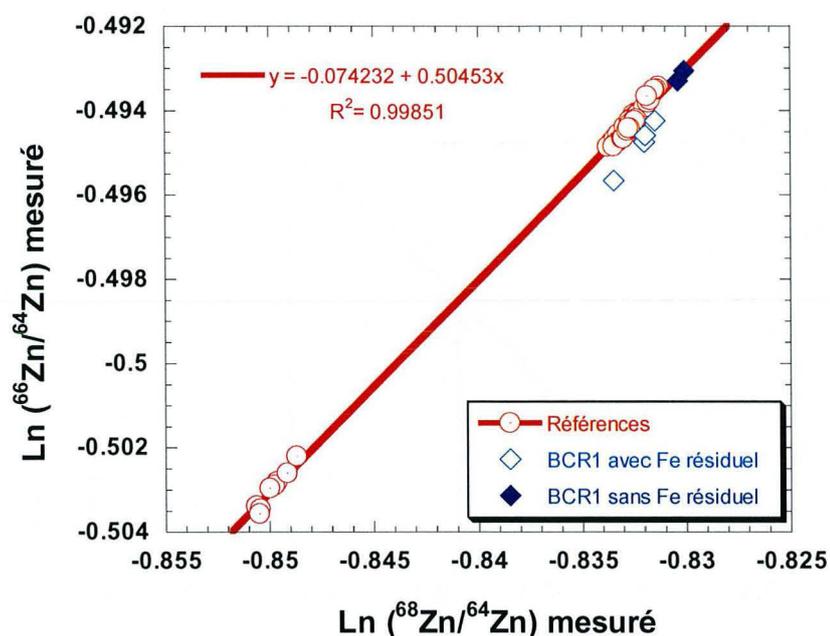


Figure II - 8 : Effet du fer sur les mesures de composition isotopique de Zn.

Une autre forme d'altération de la composition isotopique peut également exister. Il s'agit du fractionnement dépendant de la masse pouvant être créée lors de l'isolation de l'élément. En effet comme l'ont montré Maréchal et Albarède (2002), le Zn, comme de nombreux autres éléments, révèle une rétention préférentielle des isotopes légers lors de la séparation chimique avec résine échangeuse d'ions. Ceci n'a pas d'importance dans le cas où la totalité de la fraction de Zn est récupérée. Dans le cas contraire, la composition isotopique mesurée ne sera pas juste ni reproductible. Ce fractionnement n'est pas détectable lors de l'analyse et le seul moyen de s'en affranchir est d'être certain du rendement de récupération du Zn. Dans ce but, une vérification de la composition isotopique de la solution de référence ayant subi la séparation chimique a été effectuée et n'a pas révélé de variation systématique ni significative de la composition isotopique (Tableau II - 5).

Tableau II - 5 : Déviation de la référence purifiée exprimée en $\delta^X\text{Zn}$ (‰) par rapport à la référence non purifiée (Zn JMC_{Lyon}). X = 66 ou 68.

Zn _{JMC} purifié	$\delta^{66}\text{Zn}$	$\delta^{68}\text{Zn}$
1	0.01	0.06
2	-0.05	-0.01
3	0.02	0.06
4	0.11	0.11
5	-0.08	-0.08
Moyenne	0.00	0.03
2*sd	0.15	0.15

Une autre vérification a été effectuée sur un matériau de référence, le basalte BCR1. En effet, une valeur de la composition isotopique de Zn de ce matériel a récemment été publiée (Archer and Vance, 2004). Les valeurs de $\delta^{66}\text{Zn} = 0.32 \pm 0.13$ ‰ obtenues dans ce travail sont en accord avec les valeurs de la littérature $\delta^{66}\text{Zn} = 0.20 \pm 0.09$ ‰, ce qui renforce la confiance attribuée aux analyses effectuées. De plus, les valeurs obtenues sur le basalte BCR 1 sont proches des valeurs obtenues sur d'autres basaltes (Tableau II - 6) comme des MORB $\delta^{66}\text{Zn} = 0.2-0.3$ ‰ (BenOthman et al., 2003) ou celui du Piton de la Fournaise $\delta^{66}\text{Zn} = 0.25$ ‰ (Maréchal et al., 2000).

Tableau II - 6 : Valeur obtenue sur le basalte BCR1. Les données de la littérature sur ce même basalte et sur d'autres sont également reportées. * Archer et Vance (2004); ** Maréchal et al. (2000); * BenOthman et al. (2003).**

Echantillon	$\delta^{66}\text{Zn}$	$\delta^{68}\text{Zn}$
Moyenne BCR1	0.32	0.81
2*écart type	0.13	0.22
Littérature BCR1*	0.2	-
2*écart type	0.09	-
Basalte du Piton de la Fournaise **	0.25	-
MORB***	0.2-0.3	-

Une partie des mesures de la composition isotopique du Zn qui ont été réalisées au cours de ce travail, ont été effectuées sur le MC-ICP-MS Plasma 54 de l'ENS Lyon. Les premiers travaux publiés par MC-ICP-MS sur la composition isotopique du Zn (Maréchal, 1998; Maréchal et Albarède, 2002; Maréchal et al., 2000; Maréchal et al., 1999) ainsi que la majorité des articles et résumés publiés actuellement sur la composition isotopique du Zn ont été réalisés sur cet instrument. La Figure II - 9 représente une comparaison des mesures effectuées sur les mêmes solutions à la fois sur l'Isoprobe du CRPG à Nancy et sur le Plasma 54 de l'ENS Lyon. Une bonne corrélation entre ces deux jeux de mesures peut être observée. La pente de 0.99 obtenue par régression linéaire sur ces valeurs est similaire à la pente espérée de 1 et donne un coefficient de corrélation supérieur à 0.99.

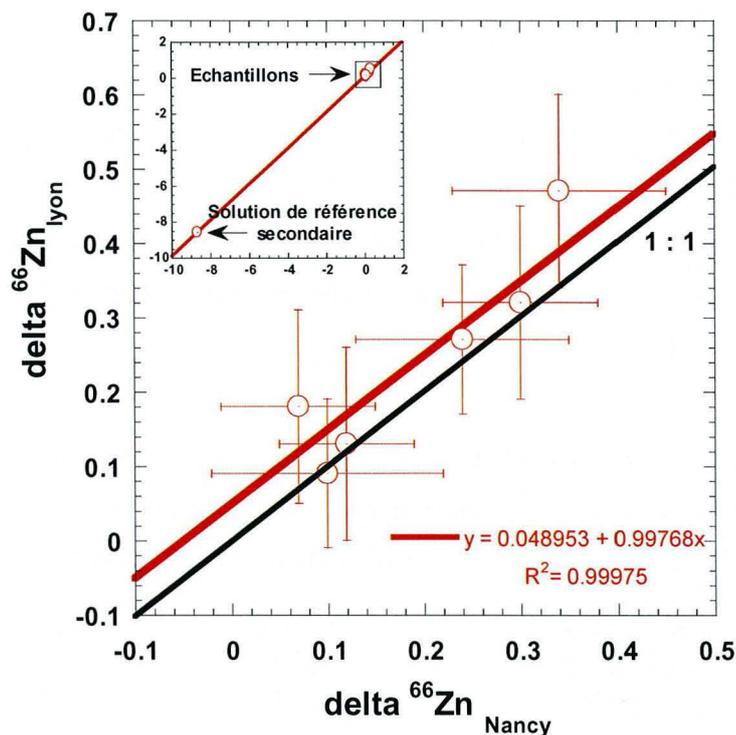


Figure II - 9 : Comparaison des valeurs obtenues pour les mêmes solutions sur l'Isoprobe de Nancy et sur le Plasma 54 de Lyon. Les résultats montrent un bon accord entre les deux jeux de mesures. La pente obtenue (0.99) est proche de celle attendue de 1.

3.4. Les analyses isotopiques du Plomb

Le Pb possède quatre isotopes majeurs de masse 204, 206, 207 et 208 ayant des abondances naturelles de 1.4 %, 24.1 %, 22.1 % et 52.4 % respectivement. Parmi ces isotopes seul l'isotope de masse 204 est un isotope stable au sens strict du terme, les trois autres étant des isotopes radiogéniques issus de la chaîne de désintégration radioactive de l'uranium (masse ^{206}Pb et ^{207}Pb) et du thorium (masse ^{208}Pb) (Figure II - 10).

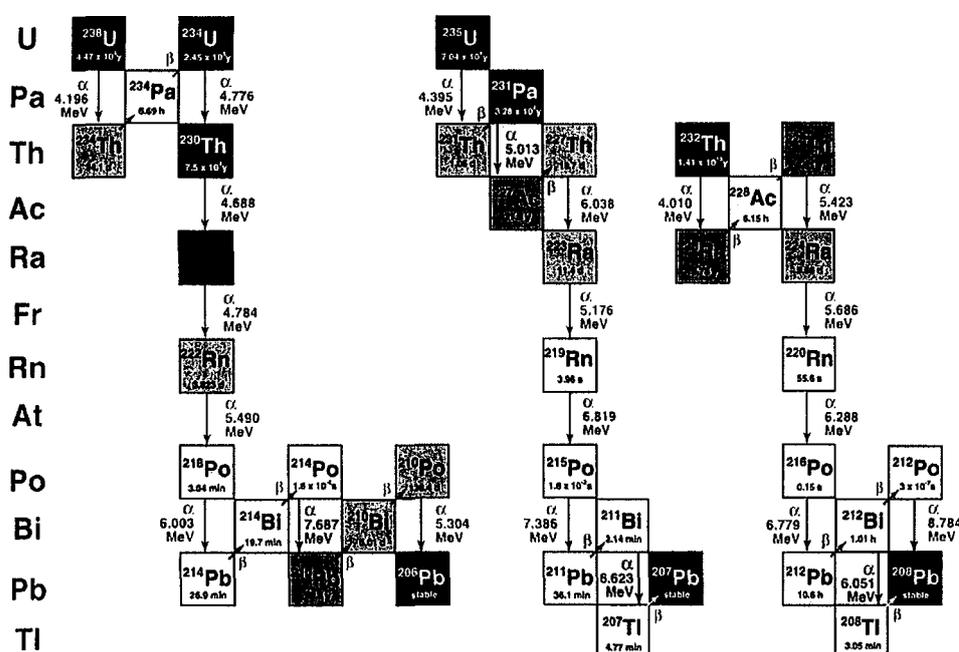


Figure II - 10 : Chaîne de désintégration radioactive de l'uranium et du thorium conduisant à la formation des isotopes "stables" du Pb de masse 206, 207 et 208.

A l'inverse du zinc, l'isotope du Pb possédant la plus faible abondance est d'une importance capitale dans la plupart des études d'identification de mélange de source et devient de plus en plus important dans les études environnementales. Du fait de sa masse élevée, le Pb souffre de beaucoup moins d'interférences que les éléments de masse intermédiaires comme le Fe, le Zn, le Cu ou le Cd. Le mercure est le seul élément vraiment susceptible de produire des interférences isobariques (sur la masse 204) et ainsi de produire des biais dans les analyses isotopiques du

Pb. Cependant, il est aisé de se débarrasser du Hg de l'échantillon lors de l'isolement du Pb. Par contre, une certaine quantité de Hg peut provenir de l'Ar utilisé abondamment pour l'analyse. C'est pourquoi le Hg est mesuré en même temps que le Pb. Comme pour le Zn, le Pb subi avant analyse une séparation chimique pour l'isoler du reste de sa matrice. La technique utilisée pour cet isolement est inspirée de celle mise au point par Manhès et al. (1980). Une vingtaine de microlitres de résine anionique (AG1X-8) est chargée dans une micro-colonne. L'échantillon dilué dans 0.5 ml de HBr 0.8 N est introduit sur la résine préalablement conditionnée avec ce même acide. La matrice de l'échantillon est alors éluée en passant 2 ml de HBr 0.8 N. Le HBr de normalité 0.8 N est utilisé dans cette séparation car le coefficient de partage du Pb sur ce type de résine avec cet acide est très élevé (Figure II - 11), permettant une bonne rétention du Pb tout en éliminant une très grande partie de la matrice. Le Pb est alors élué avec 0.8 ml de HCl 6 N. En effet cet acide dans cette molarité permet de libérer le Pb de la résine car ce dernier ne possède aucune affinité avec cette résine dans ces conditions (Figure II - 11).

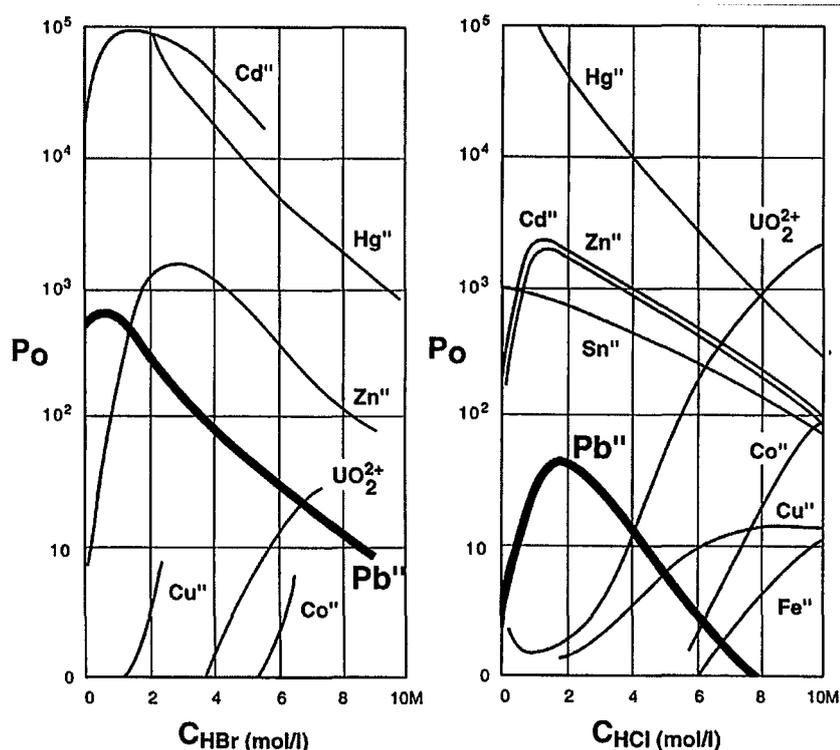


Figure II - 11 : Coefficient de Partage du Pb sur résine anionique AG1X-8 en fonction des concentrations de HBr et HCl.

A l'inverse du Zn, le Pb ne souffre pas de fractionnement de masse lors de la séparation avec cette technique, ceci pour deux raisons. La première est que le Pb est un élément de masse lourde donc il est peu sensible au phénomène de fractionnement. La deuxième raison est que la technique utilisée fait intervenir une micro-colonne, très peu de résine et peu d'éluant, donc la possibilité d'engendrer un fractionnement isotopique est négligeable. En revanche, il est indispensable que le Tl soit bien séparé du Pb car comme le Cu avec le Zn, le Tl (SRM 997) est ajouté dans la fraction de Pb pour corriger le fractionnement de masse instrumental (normalisation externe) lors des mesures de la composition isotopique. Une régression linéaire est construite à partir des mesures obtenues sur la solution de référence de Pb (SRM 981) dopé au Tl (SRM 997) (Figure II - 12) avec un rapport massique Pb/Tl = 10.

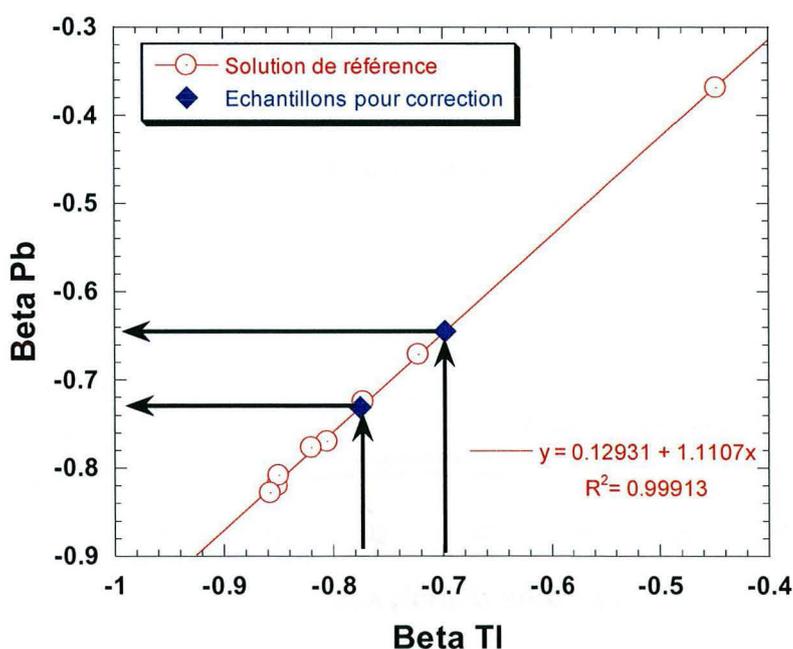


Figure II - 12 : Relation entre les biais de masse du Tl et du Pb exprimée sous forme de β_{Tl} - β_{Pb} . Tout au long d'une même session d'analyse, une bonne corrélation est obtenue sur la solution de référence (mélange de SRM 981 Pb et SRM 997 Tl) à partir de laquelle les échantillons vont être corrigés. Sur cette figure sont également reportés le β_{Tl} de deux échantillons pour déterminer la correction du biais de masse du Pb.

Ce rapport ne doit pas être trop faible ni trop élevé. En effet, si le rapport est trop faible, la précision sur les mesures du Tl ne sera pas suffisamment bonne pour obtenir une bonne corrélation entre les biais de masse du Tl et du Pb. En revanche, si le rapport est trop élevé, le Tl ayant deux isotopes de masse 203 et 205, la mesure de l'isotope 204 peut être altérée. Dans tous les cas, une sensibilité en abondance de 20 ppm a été utilisée pour corriger la contribution des queues de pics ^{203}Tl et ^{205}Tl sur le ^{204}Pb . Un exemple de données après correction du biais de masse est reporté sur la Figure II - 12. La corrélation observée entre le beta Tl et le beta Pb sur la solution de référence tout au long d'une session d'analyse est très bonne alors que les rapports mesurés des isotopes du Pb montrent une variation assez importante au cours d'une même session (Figure II - 13).

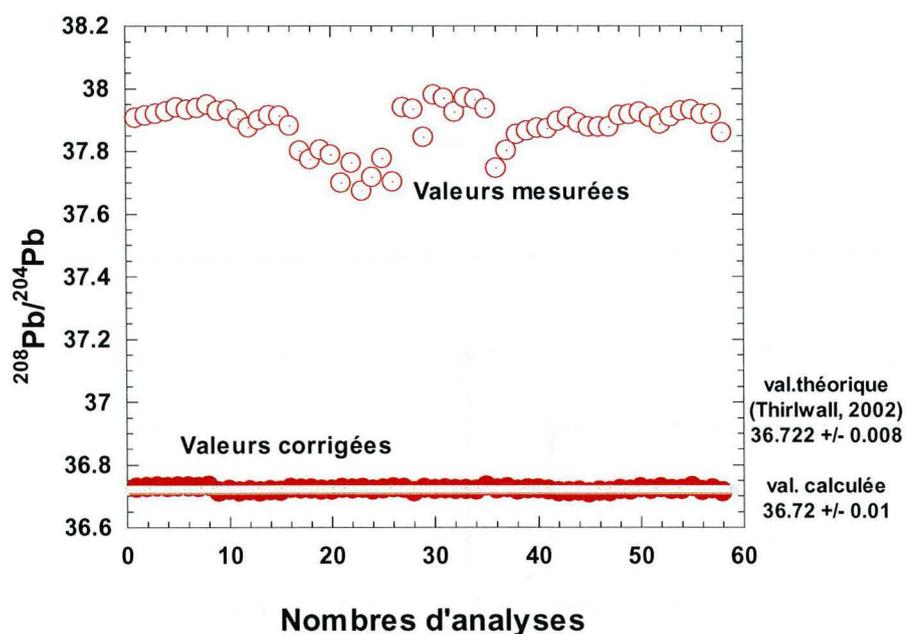


Figure II - 13 : Exemple de l'évolution du rapport $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ mesuré au cours d'une session et des valeurs corrigées du fractionnement instrumental. Les valeurs obtenues après corrections sont justes et reproductibles.

La correction appliquée permet d'obtenir des mesures corrigées en accord avec les mesures obtenues par double spike TIMS (Thirlwall, 2002). La

reproductibilité évaluée sur la solution de référence NBS 981 (typiquement 300 ppm sur le rapport $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) est légèrement plus élevée que celle obtenue par double spike (200-250 ppm, Tableau II - 7). Néanmoins, la reproductibilité obtenue pour le matériau de lichens de référence internationale (BCR 482) pour différentes dissolutions au cours de différentes sessions d'analyses est proche de celle du NBS 981. Sur un autre matériau de référence interne de lichen (L001), la reproductibilité est toujours inférieure à 1 ‰ pour les rapports incluant l'isotope de masse 204 et inférieure à 0.5 ‰ pour les autres rapports. Les reproductibilités définies dans ces conditions vont être considérées comme maximales.

Tableau II - 7 : Résultats obtenus pour la composition isotopique de Pb sur les matériaux de référence (NBS 981, BRC CRM 482 et L001 (référence interne)). Les valeurs obtenues par double spike TIMS et MC-ICP-MS (Thirlwall, 2002) sont également reportées.

Echantillon	Référence	N	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
NBS 981	Thirlwall DS-TIMS	41	2.16768	1.09310	0.91483	36.722	15.4980	16.9408
	2 σ (2*écart type)		0.00023	-	0.00007	0.008	0.0025	0.0021
	RSD (ppm)		106		77	218	161	124
NBS 981	Thirlwall DS-MC-ICP-MS	36	2.16770	1.09304	0.91488	36.724	15.4996	16.9417
	2 σ (2*écart type)		0.00024	-	0.00008	0.009	0.0031	0.0029
	RSD (ppm)		111		87	245	200	171
NBS 981	Typical session	71	2.16782	1.09304	0.91488	36.721	15.4973	16.9391
	2 σ (2*écart type)		0.00036	0.00011	0.00009	0.011	0.0035	0.0033
	RSD (ppm)		167	102	102	303	228	194
NBS 981	moyenne (3 sessions)		2.16781	1.09306	0.91487	36.722	15.4974	16.9395
	2 σ (2*écart type)		0.00046	0.00013	0.00011	0.016	0.0050	0.0045
	RSD (ppm)		214	117	117	426	323	263
CRM BCR 482	digestion 1		2.12865	1.13115	0.88406	37.480	15.5661	17.6075
	digestion 1		2.12874	1.13112	0.88408	37.484	15.5674	17.6085
	digestion 2		2.12904	1.13103	0.88415	37.501	15.5735	17.6141
	digestion 3		2.12881	1.13111	0.88408	37.501	15.5739	17.6158
	digestion 4		2.12870	1.13099	0.88418	37.485	15.5699	17.6094
CRM BCR 482	moyenne		2.12879	1.13108	0.88411	37.490	15.5701	17.6111
	2 σ (2*écart type)		0.00030	0.00013	0.00010	0.020	0.0070	0.0073
	RSD (ppm)		143	115	115	528	450	415
L001	digestion 1		2.11728	1.14121	0.87626	37.645	15.5801	17.7801
	digestion 2		2.11716	1.14142	0.87610	37.661	15.5845	17.7885
	digestion 3		2.11629	1.14166	0.87591	37.630	15.5747	17.7811
L001	moyenne		2.11691	1.14143	0.87609	37.646	15.5798	17.7833
	2 σ (2*écart type)		0.00108	0.00045	0.00035	0.031	0.0098	0.0092
	RSD (ppm)		509	398	398	828	630	517

RSD : Ecart type relatif

3.5. *Les analyses isotopiques du cadmium*

Au cours de ce travail, le développement analytique le plus important a été effectué sur la mesure isotopique du cadmium. En effet, au commencement de l'étude, aucun article n'avait été publié sur l'analyse de la composition isotopique du Cd par MC-ICP-MS et peu de matériaux auxquels se comparer avaient été analysés. Les études menées jusqu'alors sur cet élément étaient appliquées à des fins cosmochimiques car le peu de matériaux terrestres analysés ne révélaient pas de variation de la composition isotopique de Cd. De plus, la précision analytique obtenue limitait l'investigation des variations terrestres. Une méthode a donc entièrement été développée dans le but d'obtenir des analyses de la composition isotopique de Cd suffisamment précises pour pouvoir explorer les variations terrestres et anthropiques. Pendant ce travail, une autre équipe a publié un travail similaire (Wombacher et al., 2003) mettant en évidence que les analyses isotopiques de Cd pouvaient atteindre une précision aussi bonne que 0.1 ‰ par unité de masse, voir meilleure dans certains cas. Cependant, ce travail a aussi été développé dans un but d'application cosmochimique et ne satisfaisait pas totalement les exigences nécessaires pour le type d'étude envisagée ici, quantité de Cd et type de matrice totalement différents et parfois Zn ou Sn résiduels dans la fraction séparée de Cd. Le développement de cette technique et l'analyse de la composition isotopique de matériaux de référence géologiques et environnementaux a donné lieu à une publication à *Geostandards and Geoanalytical Research* (vol.29, 95-106) présentée ci-dessous et complément du chapitre 2.

Natural Cadmium isotopic variations in eight Geological Reference Materials (NIST 2711, BCR 176, GSS 1, GXR 1, GXR 2, GSD 12, Nod P1, Nod A1) and anthropogenic samples, measured by MC-ICP MS

Christophe CLOQUET *¹, Olivier ROUXEL^{1,2}, Jean CARIGNAN¹ and Guy LIBOUREL^{1,3}

¹ Centre de Recherche Pétrographiques et Géochimiques -CNRS, 15 rue Notre Dame des Pauvres, 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy, France

² Now, Woods Hole Oceanographic Institution, MS 25360 Woods Hole Road, Woods Hole, MA 02543, USA

³ Ecole Nationale Supérieure de Géologie -INPL, BP40, 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy, France

* Corresponding author, e-mail : cloquet@crpg.cnrs-nancy.fr

tel. : 00 33 3 83 59 42 44

Keywords : Reference materials, cadmium isotopes, environmental tracing

Abstract

In this study, the Cd isotopic composition of various geological reference materials and anthropogenic samples were investigated. The measurements were done by Multicollector ICP-MS and instrumental mass fractionation was controlled using a sample-standard bracketing technique. Cd isotopic data are reported relative to an internal Cd solution (Cd Spex) and expressed in $^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$ delta value. Two other Cd solutions (Prolabo and JMC) have been analysed and yielded the same 0‰ delta value. A fractionated Cd metal sample (Münster Cd) was used as a secondary reference material for Cd isotopic measurements and we obtained a $^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$ delta value of 4.48‰ relative to Cd Spex solution. As opposed to multi-stage Cd purification previously published in the literature, a new one step anionic exchange purification using dilute HCl for the analysis of Cd isotopes in geological samples has been developed. This method enables a high recovery (>95%) and effective separation of the sample matrix to be achieved. The long-term external reproducibility is evaluated at 0.12‰ (2 standard deviations) for the $^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$ ratio, based on reference solutions and replicated measurements of samples over one year. The variation of Cd isotopic composition of natural terrestrial samples is restricted to a small range of 0.4‰, which is similar to previously reported results. In contrast, large variations of Cd isotopic composition are found for anthropogenic samples with values as low as -0.64‰ for a dust sample issued from a lead smelter and values as high as + 0.50‰ for the NIST 2711 (metal-rich soil). These variations are 10 times larger than the reproducibility and suggest that Cd isotopes can be useful as tracers of anthropogenic sources of Cd in the environment.

Résumé

Dans cette étude, les compositions isotopiques du Cd de certains matériaux géologiques de références ont été étudiées. Les mesures ont été effectuées par Multicollecteur-ICP-MS et le fractionnement de masse instrumental est corrigé en utilisant la technique du sample-standard bracketing. Les données isotopiques de Cd sont reportées relativement à une solution interne de Cd (Cd Spex) et exprimées en

valeur delta pour le rapport $^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$. Deux autres solutions de référence de Cd (Prolabo et JMC) ont été mesurées et donnent la même valeur delta de 0‰. Un échantillon de Cd métal fractionné (Münster Cd) a été utilisé comme deuxième matériel de référence pour les mesures isotopiques de Cd et nous avons obtenu une valeur de delta de 4.48‰ sur le rapport $^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$ relativement à la solution de Cd Spex. Contrairement aux traitements multiples pour la purification du Cd précédemment publiés, une nouvelle technique de purification en une étape sur résine anionique utilisant de l'HCl dilué a été développée pour l'analyse des échantillons géologiques. Cette méthode permet un bon rendement de récupération du Cd (>99%) ainsi qu'une bonne séparation de la matrice. La reproductibilité externe à long terme est de 0.12‰ (2 écarts types) sur le rapport $^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$ et estimée sur les solutions de référence et sur répliqués totaux d'échantillons sur un an. La variation de la composition isotopique de Cd observée pour les échantillons terrestres naturels est restreinte à une faible plage de 0.4 ‰ ce qui est similaire à celle précédemment observée. En revanche, une plus grande variation est trouvée pour les échantillons anthropiques avec des valeurs variant de - 0.64‰, pour un échantillon de poussières issu d'une fonderie de plomb à +0.50‰ pour le NIST 2711 (sol riche en métaux). Cette variation est 10 fois supérieure à l'incertitude des mesures et suggère que les isotopes du Cd puissent être intéressants comme traceur de source anthropique dans l'environnement.

Introduction

Cadmium has eight stable isotopes covering 10 mass unit from mass number 106 to 116 (Figure II - 14). Cd elemental and isotopic abundances were first measured on meteorites and terrestrial sample (Rosman and DeLaeter, 1974; Rosman and DeLaeter, 1975; Rosman and DeLaeter, 1976; Rosman and DeLaeter, 1978; Rosman and DeLaeter, 1980; Rosman et al., 1980b; Schmitt et al., 1963) using thermal ionisation mass spectrometry (TIMS) and Cd concentration was used to survey the Cd level in the environment (Rosman and DeLaeter, 1976; Rosman et al., 1980a) using the isotope dilution mass spectrometric technique. Further investigations devoted to Cd isotopes systematics in meteorites (Loss et al., 1990;

Rosman and DeLaeter, 1975; Rosman and DeLaeter, 1976; Rosman and DeLaeter, 1978; Rosman and DeLaeter, 1988; Rosman et al., 1980b) have shown that Cd isotopes can be useful tracers of cosmochemical processes. However, mainly because of the analytical uncertainties related to most of these measurements (typically 0.5 to 1 ‰ per atomic mass unit (amu)), terrestrial variations of Cd isotope abundance remained poorly known. Within the last five years, the Cd isotopic composition has been measured in lunar soils by TIMS (Sands et al., 2001) and in rocks and meteorites by MC-ICP-MS with a high precision (Wombacher et al., 2003). The large variations of Cd isotope composition reported for some meteorites and lunar soils are mainly related to the high volatility of Cd and isotopic fractionation during evaporation-condensation processes.

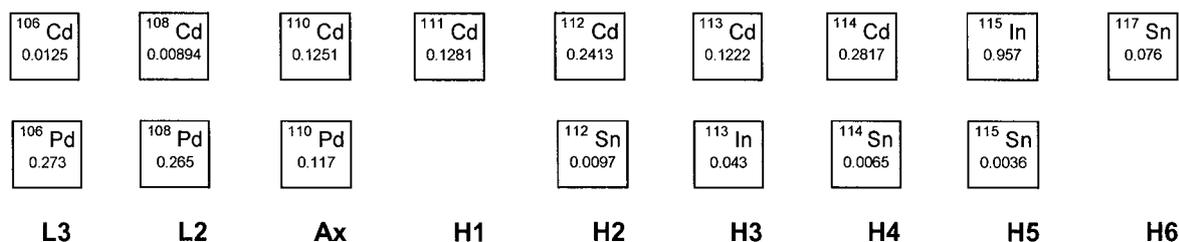


Figure II - 14 : Cadmium data acquisition scheme. Configuration of the nine Faraday collectors made possible to measure seven Cd isotopes at masses, 106, 108, 110-114 and to monitor In and Sn isocoric interference at masses, 115 and 117

The precision improvement by at least a factor 2, obtained with MC-ICP-MS (Wombacher et al., 2003) (~0.1‰ per amu, 0.05‰ per amu for Cd-rich minerals) compared to the best TIMS double spike study (0.2 to 0.4‰ per amu), allows the investigation of small variations of Cd isotopic composition in terrestrial samples. In this study, a new and simple procedure for Cd purification by macroporous anion exchange resin AGMP-1 is reported. Such a development was found necessary because the previously purification methods published were found inconvenient for this study (e.g. : Sands and Rosman, 1997, Wombacher et al., 2003). Combining this Cd purification procedure with MC-ICP-MS analysis, high precision measurements of Cd isotopic composition (~0.12‰ on the $\delta^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$, which correspond to ~0.03‰ per amu) were obtained.

Using this new method, the isotopic composition of geological and anthropogenic samples were investigated. Several reference materials were selected (Tableau II - 8), one of which being a residue of municipal waste combustor. Other anthropogenic samples (from a lead smelter) were also analysed. These materials, covering a large range of composition, were selected according to their high Cd concentration, and their possible environmental applications. Cd is indeed one of the most toxic elements for the living environment together with Hg and Pb. It is responsible for serious disease, such as the Itaï Itaï disease. Also Cd has been continuously monitored by all the French air quality national networks. Therefore, this study is motivated by the potential use of Cd isotopes as new tracers of anthropogenic sources of Cd pollution in the environment.

Tableau II - 8 : Nature, selected concentration, total recovery and isotopic composition of the studied samples.

Name	Type	Cd (µg/g)	Cu (µg/g)	In (µg/g)	Pb (µg/g)	Sn (µg/g)	Zn (µg/g)	Cd introduced (µg)	Cd found (µg) total chemistry	Cd total recovery %	$\delta^{114/116}\text{Cd}$ (‰)	2 *sd	$\delta^{114/111}\text{Cd}$ (‰)	2 *sd	$\delta^{114/112}\text{Cd}$ (‰)	2 *sd	$\delta^{114/113}\text{Cd}$ (‰)	2 *sd
Nist 2711	Montana Soil	41.7	114	1.1	1162	nd	350.4	4.21	4.10	97.35	0.52		0.37		0.24		0.12	
								4.21	4.11	97.59	0.50		0.42		0.28		0.14	
								12.51	11.89	95.04	0.51		0.37		0.26		0.11	
								1.82	1.81	99.45	0.51		0.39		0.27		0.13	
								Mean							0.51	0.02	0.39	0.04
BCR 176	City Waste incineration Ash	470 +	1302 +	2.4 +	10870 +	6 +	25770 +	16.92	16.70	98.70	-0.25		-0.18		-0.11		-0.08	
								20.21	19.52	96.59	-0.31		-0.22		-0.16		-0.08	
								41.36	35.15	84.99	-0.35		-0.25		-0.17		-0.09	
								Mean			-0.30	0.10	-0.22	0.07	-0.14	0.06	-0.08	0.02
Nod A1	Mn-Nodule	7.5	1110	nd	846	3*	587	2.03	2.00	98.77	-0.07		-0.04		-0.08		-0.04	
GSS 1	Soil	4.3	21	0.081	98	6.1	680	1.11	1.10	99.00	0.16		0.15		0.07		0.08	
								1.25	1.25	99.84	0.00	0.23	0.03	0.09	0.16	0.00	0.19	0.07
GXR 1	Jasperoid	3.3	1110	0.77	730	54	760	1.37	1.30	94.96	0.18		0.16		0.15		0.04	
GXR 2	Soil	4.1	76	0.252	690	1.7	530	1.45	1.40	96.88	-0.06		-0.02		0.02		-0.01	
GSD 12	Sediment	4	1230	0.96	285	54	498	1.36	1.30	95.94	-0.38		-0.28		-0.27		-0.02	
Nod P1	Mn-Nodule	22.6	11500	nd	555	1.9*	1595	2.94	2.80	95.30	0.13		0.10		0.07		0.02	
								Slag	Residue phase	13	1572	99	17968	793	107638	1.92	1.92	99.74
Dust 1	Volatile phase	12195	405	153	141219	884	68197	47.19	46.49	98.50	-0.64		-0.44		-0.22		-0.19	
Dust 2	Volatile phase	1431	3208	33	173916	277	43705	5.15	5.16	100.16	-0.64		-0.48		-0.32		-0.18	

nd : no determined

Values are from Govindaraju (1994) except * which are from Axelsson et al. (2002) and + are from BCR. Every single analysis represent the mean of 2 to 10 brackets.

Sample description

Three different Cd solutions were used : 1) Cd solution from Spex (certiprep, lot # 7-29Cd), Metuchen, USA, diluted from $1000\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ solution is used as reference solution 2) Cd solution from Prolabo, VWRI, Fontenay sous bois , France ($1000\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ solution) and 3) a Cd Johnson Matthey Company (JMC, LOT502552A), Alfa Aesar, Germany, as used by Wombacher et al. (2003) and Wombacher and Rehkämper (2004). The secondary reference solution used in this study is a fractionated Cd solution called "Münster Cd". This solution is a mixture between pure Alfa JMC metal and a strongly industrially fractionated Cd metal as described in Wombacher and Rehkämper (2004).

The samples used in this study include various geological reference materials. GSS 1, GSD 12 distributed by Institute of Geophysical and Geochemical Prospecting, People's Republic of China (IGGE), NOD-A-1 and NOD-P-1 distributed by United States Geological Survey, Reston (USGS), GXR 1 and GXR 2 distributed by USGS-AEG, NIST 2711 distributed by National Institute of Standards & Technology, USA (NIST) and CRM-BCR 176 distributed by Community Bureau of Reference, Brussels, (BCR). Sample description and selected trace metal concentrations are presented in Tableau II - 8. Additional details on sample composition and description are available in (Axelsson et al., 2002; Govindaraju, 1994). Synthetic cadmium sulfide (CdS) purchased from Prolabo and dust and slag from a lead smelter were also analysed. A short description is given below.

GSS 1 is a dark brown podzolic soil, typical of the mountainous terrain of Northeast China. The underlying granitic bedrock is a part of a lead-zinc mineralization district. GXR 1 from Drum Mountains (Utah) is a Jasperoid and GXR 2 is a soil from a park city (Utah). The last soil studied is the NIST 2711 (Montana soil) which is an agricultural soil collected in the till layer (upper 15.2 cm) of a wheat field. The GSD 12 stream sediment is from a tributary draining river in Yangchun ore field (Cu, W, Sn), Guangdong, China. The rock of the basin includes sandstone, shale, carbonate rocks, granite and granodiorite. Two different ferromanganese nodules were also studied. Nod P1 was obtained from Deep Sea Ventures, taken at a depth of 4340

meters in the Pacific Ocean and Nod A1 comes from the Blake Plateau at a depth of 788 meters in the Atlantic Ocean. Finally, the last geological reference material studied is BCR 176, which is a city waste incineration fly ash.

The anthropogenic materials were sampled in a lead smelter. Two of which are dusts trapped by filters (volatile phase) and the other one is a slag from the ore purification (residue phase).

Sample decomposition

Water was purified using a Millipore deionizing system at 18.2M Ω . Quartz-distilled nitric and hydrochloric acid were used for all analytical procedures. For sample dissolution, suprapur hydrofluoric acid (48 % v/v), purchased from Aldrich and suprapur H₂O₂ (30% v/v) purchased from Merck were used.

The samples were digested with a mixture of different concentrated acids. According to the Cd concentration, between 4 and 400 mg of sample are dissolved with 4 ml concentrated HNO₃ + 0.4 ml H₂O₂. The mixture is left at room temperature for one day. The samples were then taken to dryness at 70°C on a hot plate. The residue is dissolved in 8 ml of concentrated HNO₃ + 1 ml concentrated HF + 3 ml concentrated HCl and covered beakers are put on a hot plate at 120°C until complete dissolution. After evaporation at 70°C, samples are dissolved in 1 ml of 1.2 M HCl, centrifuged at 10 000 rpm for 10 minutes and are then ready for the purification step.

Purification step

In order to obtain precise and accurate analysis by MC ICP MS, an anionic exchange chromatographic procedure to separate the element of interest from its spectral and non-spectral interferences was used. This chemical procedure used Biorad® columns filled with 2 ml of wet AG-MP-1 resin (macroporous anionic resin). The reservoir of the column contains 10 ml.

The one-step purification procedure developed in this study was as follows. The sample in 1 ml of 1.2 M HCl was loaded on the resin previously washed and conditioned with 1.2 M HCl. The elution of the matrix started with 4 ml of 1.2 M HCl followed by 15 ml of 0.3 M HCl. The elution continued with 16 ml of 0.012 M HCl to recover Zn and Cd is finally eluted in 17 ml of 0.0012 M HCl. The use of 0.0012 M HCl was found effective to keep fixed the platinum group elements on the resin. However, Sn was marginally observed in the sample Cd fraction, so that Sn-doped Cd solutions were analysed to verify the accuracy of the spectral interference corrections (see Results section). The purification procedure developed in this study allowed the complete separation of Zn from Cd with a total procedural blank level of less than 200 pg which is always negligible compared to the total amount of Cd used in this study (more than 1 µg).

The total Cd recovery, including the digestion and purification steps, is generally higher than 95 % for all the samples (Tableau II - 8). The Cd recovered from the purification step was dissolved in dilute nitric acid (0.1M). The same acid is used to dilute pure Cd solution and samples in order to be strictly in the same matrix and acid concentration.

Instrumental settings

The isotopic measurements were performed at the Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG) using a MC-ICP-MS Micromass® (now GV instruments) Isoprobe™ equipped with nine faraday cups. A Teflon nebuliser with an uptake rate of 100 µl.min⁻¹ coupled with a cooled (4°C) cyclonic chamber was used for sample introduction. All the operating parameters are listed in Tableau II - 9.

Tableau II - 9 : Instrumental and operating conditions and signal measurement parameters used for Cd isotope measurements on the Micromass® Isoprobe™ (now GV instruments®).

Instrumental Operating Conditions and Signal measurement Parameters	
RF Power	1350 W
Plasma gas flow	13.32 l/min
Interfaces cones	Nickel/Aluminium
Acceleration voltage	ca -6.00 kV
Ion lens setting	Optimized for max. intensity
Instrumental resolution	~300
Mass analyser pressure	$5.17 \cdot 10^{-8}$ mbar
Detectors	9 Faraday collectors
Collision cell gas	Ar flow ~1.8
Nebuliser	Teflon
Sample uptake rate	100 $\mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$
Typical sensitivity	20 V ($1 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$)
Cd concentration measured	0.5 $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ in solution
Sampling time	25 measurements of 10 sec

The signal acquisition was done according to the collector configuration as reported in figure 1. In and Sn were monitored at the mass 115 and 117 in order to correct for possible isobaric interferences. Each isotopic value corresponds to a measurement of 25 cycles of 10 second and bracketed by the Cd reference solution ($0.5 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$). Different procedures can be used to obtain accurate and precise measurements by MC-ICPMS. The standard-sample bracketing (Belshaw et al., 1998; Rouxel et al., 2003), the external normalisation (Maréchal et al., 1999; Rehkamper and Halliday, 1999) and the double spike technique (Thirlwall, 2002). All these procedures have advantages and inconvenients described elsewhere (Albarède and Beard, 2004; Mason, 2003; Wombacher et al., 2003). Here, the standard-sample bracketing technique is used to measure all the samples because it is the easiest technique to operate and provides, according to the stability of the mass spectrometer, a good control on the instrumental mass bias. Between 2 and 10 brackets of each sample were done during several analytical sessions. The uncertainty reported is expressed as 2 times the standard deviation from the mean of all the brackets. Acid blank signal was subtracted for both samples and reference. All the results are expressed as the

deviation relative to the Cd Spex reference solution and are given in per mil (delta) notation following the equation:

$$\delta^{114}\text{Cd}/^x\text{Cd} = [({}^{114}\text{Cd}/^x\text{Cd})_{\text{sample}} / (({}^{114}\text{Cd}/^x\text{Cd})_{\text{reference1}} + ({}^{114}\text{Cd}/^x\text{Cd})_{\text{reference2}}) / 2] - 1] * 1000.$$

Where x can represent Cd isotopes 110, 111, 112 or 113 and reference 1 and reference 2 represent the reference solution measured just before and after the sample. The isotopes 106 and 108 are monitored but are omitted in this study because of the too low abundances of these masses.

RESULTS

The standard bracketing technique often requires a matrix match (including Cd concentration) between samples and standard solutions. Different experiments were done to quantify how the accuracy and precision on the Cd isotopic measurements could be affected along this study.

Effect of dilution

Samples having different concentrations (sample/reference ratios varying between 0.25 and 1) were run to document any effect on the measured Cd isotopic composition. Results are reported in Tableau II - 10. For samples having a ratio of 0.25, we obtained a $\delta^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$ slightly higher ($0.18\text{‰} \pm 0.05$) than the expected value (0‰). For other sample/reference ratios, the Cd isotopic compositions are statistically indistinguishable from the reference value but best results are obtained for sample/reference ratios between 0.90 and 1. For this study, the sample and the reference are analysed at the same concentration within 10% difference.

Tableau II - 10 : Cadmium isotopic composition relative to Spex obtained from Cd reference solutions and from different experiments. In bold are the samples analysed during more than one sessions. N represents the number of sessions in which the sample was analysed.

Sample Name	Type	$\delta^{114/110}\text{Cd}$ (‰)	2*sd	$\delta^{114/111}\text{Cd}$ (‰)	2*sd	$\delta^{114/112}\text{Cd}$ (‰)	2*sd	$\delta^{114/113}\text{Cd}$ (‰)	2*sd	N
Spex ¹	Cd reference solution	0.00	0.09	0.00	0.07	0.00	0.05	0.00	0.09	5
Prolabo ³	Cd reference solution	-0.01	0.09	0.00	0.08	-0.01	0.04	-0.01	0.02	1
JMC Mean ²	Cd reference solution	0.05	0.12	0.03	0.10	0.02	0.07	0.01	0.03	4
Spex ech/Spex ref =0.25 ³	Cd reference solution	0.18	0.05	0.15	0.02	0.09	0.04	0.08	0.05	1
Spex ech/Spex ref =0.50 ³	Cd reference solution	0.10	0.15	0.08	0.10	0.05	0.09	0.03	0.03	1
Spex ech/Spex ref =0.75 ³	Cd reference solution	0.16	0.19	0.11	0.13	0.07	0.09	0.04	0.06	1
Spex ech/Spex ref =0.90 ³	Cd reference solution	0.03	0.21	0.04	0.16	0.02	0.10	0.01	0.05	1
Spex / Sn = 10 ³	Cd ref. sol. + Sn ref. sol.	-0.13	0.30	-0.09	0.24	-0.07	0.16	-0.03	0.09	1
Spex / Sn = 5 ³	Cd ref. sol. + Sn ref. sol.	0.03	0.06	0.04	0.03	0.05	0.01	0.05	0.04	1
Spex / Sn = 3.33 ³	Cd ref. sol. + Sn ref. sol.	0.20	0.05	0.11	0.02	0.03	0.08	0.03	0.11	1
Spex / Sn = 2.5 ³	Cd ref. sol. + Sn ref. sol.	-0.05	0.04	-0.03	0.04	-0.02	0.01	-0.04	0.04	1
Spex / Sn = 0.1 ³	Cd ref. sol. + Sn ref. sol.	0.24	0.02	0.18	0.02	0.13	0.01	0.05	0.02	1
Spex / Zn = 10 ³	Cd ref. sol. + Zn ref. sol.	-0.06	0.17	-0.02	0.12	-0.01	0.09	0.00	0.05	1
Spex / Zn = 1 ³	Cd ref. sol. + Zn ref. sol.	0.24	0.01	0.19	0.00	0.13	0.00	0.07	0.02	1
Spex / Zn = 0.5 ³	Cd ref. sol. + Zn ref. sol.	-0.37	0.20	-0.26	0.13	-0.17	0.10	-0.11	0.06	1
Spex / Zn = 0.1 ³	Cd ref. sol. + Zn ref. sol.	-0.36	0.11	-0.25	0.08	-0.15	0.05	-0.14	0.01	1
Cadmium sulfide ³	CdS metal	0.16	0.07	0.12	0.06	0.07	0.05	0.04	0.03	1
Spex through chemistry ³	d ref. sol. + various materi	-0.13	0.33	-0.09	0.24	-0.06	0.16	-0.03	0.10	3
Münster Cd Mean ²	Cd metal	4.48	0.04	3.35	0.03	2.24	0.04	1.120	0.005	5
Münster Cd through chemistry ³	Cd metal	4.46	0.21	3.32	0.16	2.20	0.12	1.12	0.04	2

¹ the number of brackets are between 10 and 20 for each session.

² the calculations are based on the mean of the mean obtained for each session. The number of brackets for each sessions is between 7 and 22.

³ the number of brackets are between 2 and 10

Sn and Zn monitoring

As mentioned before, residual amounts of Sn was sometimes observed in the Cd fraction. A Sn spectral interference occurs on two Cd isotopes measured (Figure II - 14) and needs to be monitored and corrected if necessary. To ensure an accurate correction, we analysed Cd reference solutions doped with different Sn concentrations. Samples with Cd/Sn ratios of 10, 5, 3.33, 2.5 and 0.1 were analysed and yielded $\delta^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$ of -0.13, 0.03, 0.20, -0.05 and 0.24‰ respectively (Tableau II - 10). A Cd/Sn ratio of 0.1 and 3.33 resulted in a slight Cd isotopic deviation relative to the Cd reference solution without Sn.

Because Zn is very abundant relative to Cd and because Zn and Cd have similar chemical behaviour during purification procedures, it is important to study the effect induced by the addition of Zn in the Cd fraction. Measurements were made with Cd reference solution Zn-doped with Cd/Zn ratios of 10, 1, 0.5 and 0.1. These Zn-doped solutions yielded isotopic compositions deviating from Cd reference by -0.06, 0.24, -0.37 and -0.36‰ respectively (Tableau II - 10).

Column chemistry fractionation

In order to verify that no isotopic deviation is created by the purification procedures, a Cd reference solution was passed directly through the anion exchange column. The Cd solution was previously doped with different elements (Al, Ca, Na, Mg, Fe, Pb, Zn, Sn, Cd, Cu) which would correspond to matrices similar to those of the samples (6 different matrices). The mean $^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$ delta values obtained on these solutions is $-0.13 \text{‰} \pm 0.33$. The chemical procedure did not introduce a systematic Cd isotopic bias within the uncertainty whatever the matrix added. For our samples, Cd recoveries, through the full preparation (digestion + purification), were higher than 95% except for one of the three preparations of the BCR 176 sample, which yielded only 85 % recovery (Tableau II - 8). However, no relationship between chemistry yields and Cd isotopic composition has been observed (Tableau II - 8). This suggests that the loss of 15% Cd occurred through a process which do not fractionate Cd isotopes.

Because the elution volume of Cd in diluted HCl medium is large, isotope fractionation may occur during the Cd elution. In order to document such an effect, several fractions of reference solution taken at different steps of the elution were measured for their Cd isotopic composition. A significant Cd isotopic fractionation is observed and is in the same range as already reported for Cd (Wombacher et al., 2003) although the column chemistry was different. The same effect was also reported for Cu ((Maréchal et al., 1999)). The fractionation is progressive and can be as large as 2.4‰ for $\delta^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$. The Cd isotope fractionation range from 0.72‰ for the first eluted fraction to -1.65‰ for the last eluted fraction (Figure II - 15).

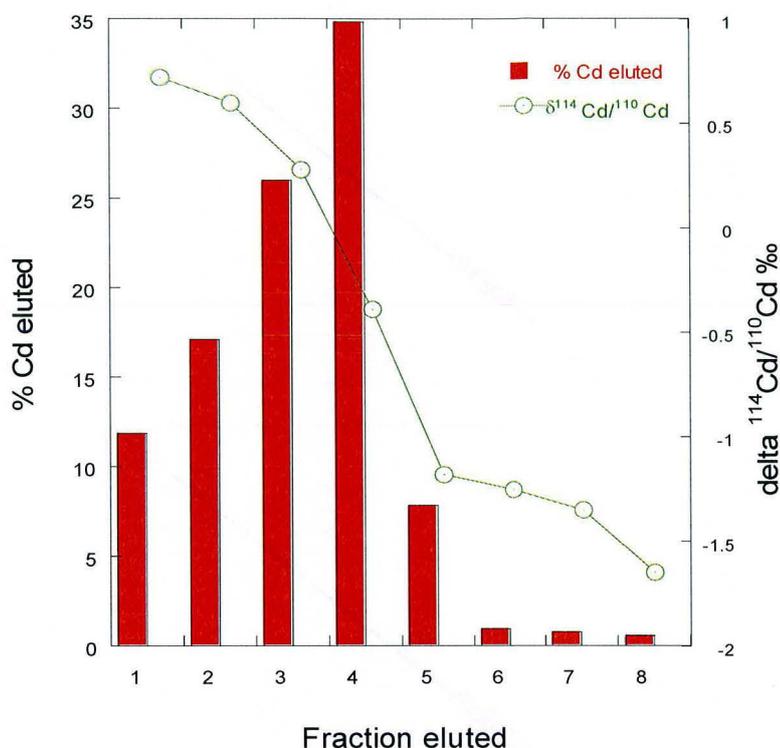


Figure II - 15 : Cadmium isotopic variation in different fractions eluted during the column chemistry along with the Cd concentration in the fractions. A Cd isotopic fractionation is induced during the purification step but the integration of the delta Cd values yielded the expected results of 0 ‰ within the experimental uncertainties.

The cumulative Cd concentrations in the fractions correspond to more than 99% yield and the weighted average of Cd isotopic composition from these fractions is about -0.18‰ for the $^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$ delta value. This result is close to the expected value 0‰ considering the uncertainty of the mass balance and the measurements.

The measured isotopic composition of all Cd reference solutions and samples plot, within the uncertainty, on a single theoretical mass fractionation line in a three-isotope diagram (Figure II - 16). This indicates that there was not spectral interference for these isotopes.

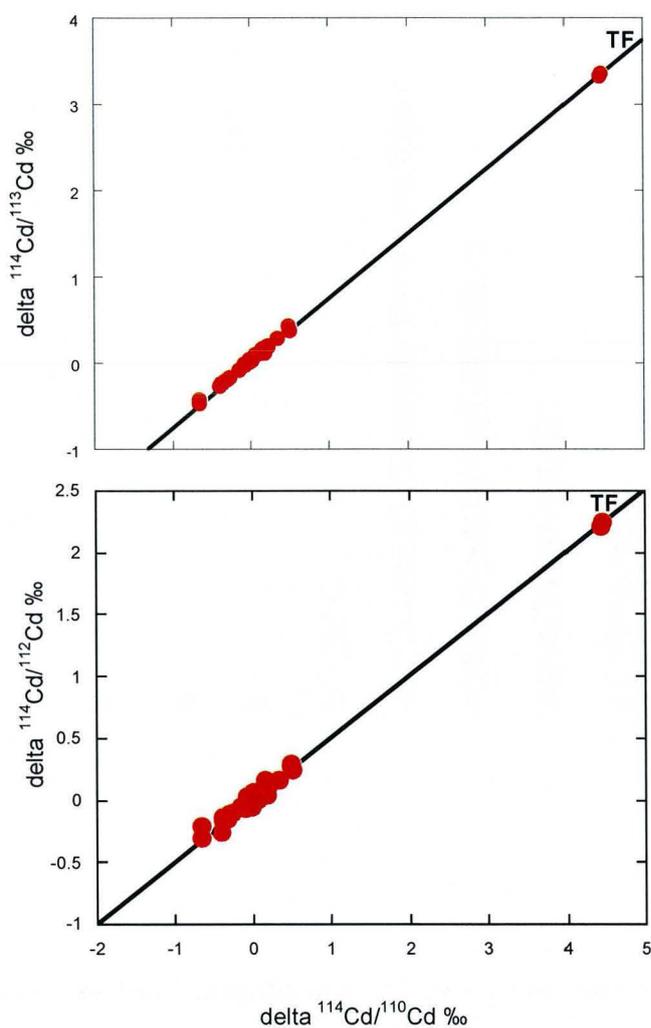


Figure II - 16 : Cadmium three isotope plots for samples and experiments presented in this study. All the samples plot on the theoretical mass fractionation line (TF) within the uncertainty. The measured samples are not affected by spectral interferences

Cadmium reference solutions

The isotopic composition of the reference solutions Spex, Prolabo and JMC were analysed.

The $\delta^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$ obtained for the reference solution Spex against itself is $0.00\text{‰} \pm 0.09\text{‰}$. The $\delta^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$ measured for the Prolabo solution relative to the Cd Spex solution is $-0.01\text{‰} \pm 0.09$ and the $\delta^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$ of Cd JMC is $0.05\text{‰} \pm 0.12$ (Tableau

II - 10). These average values include measurements obtained during different analytical sessions over a one-year period. These Cd solutions gave the same isotopic composition within the uncertainty (Tableau II - 10). As no official primary reference material for Cd is adopted yet, this implies that inter-laboratory comparison is still possible if one of these commercial Cd solutions is used. The Münster Cd solution was used as a secondary isotopic. In this study, the measurements of this solution have yielded a $\delta^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$ of $4.48\text{‰} \pm 0.04$. This value is identical to the theoretical value calculated ($\delta^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$ of 4.5‰ , Wombacher and Rehkämper, 2004). A purification procedure was applied to Münster Cd and measurements yielded an isotopic composition of $4.46\text{‰} \pm 0.21$, which is identical within error to the value measured by analysing directly the sample without chemical purification. Because of its large deviation relative to other Cd reference solutions, this result confirms further that our purification procedure does not introduce significant Cd isotopic fractionation. Finally, a synthetic Cd sulfide was also analysed. This sample shows a relative deviation of $0.16\text{‰} \pm 0.07$ in $\delta^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$. This material provides a slightly different Cd isotopic variation compared to other commercial Cd solutions.

Geological reference materials and anthropogenic materials

The isotopic compositions measured in the geological reference materials and anthropogenic materials are reported Tableau II - 8 and illustrated in Figure II - 17. The overall isotopic variation is 1.14‰ in $\delta^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$, which is 10 times larger than our long-term external reproducibility. Soil samples GXR 1, GXR 2 and GSS 1 yielded Cd isotopic compositions of $0.18\text{‰} \pm 0.19$, $-0.06\text{‰} \pm 0.19$ and $0.08\text{‰} \pm 0.23$ respectively, and do not show a significant Cd isotopic variation relative to the Cd Spex solution. On the other hand, the other soil NIST 2711 yielded $\delta^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$ of $0.50\text{‰} \pm 0.02$, an isotopic composition significantly heavier than the Spex solution and other soil reference materials, GXR 1, GXR 2 and GSS 1. The value obtained for GSS 1 corresponds to a mean of two different digestions and those for NIST 2711 is the mean of four different digestions analysed in different sessions. The replicates suggest that these materials are not significantly heterogeneous. The only sediment material studied here (GSD 12) shows a slight depletion in heavier isotopes relative to the Cd Spex solution.

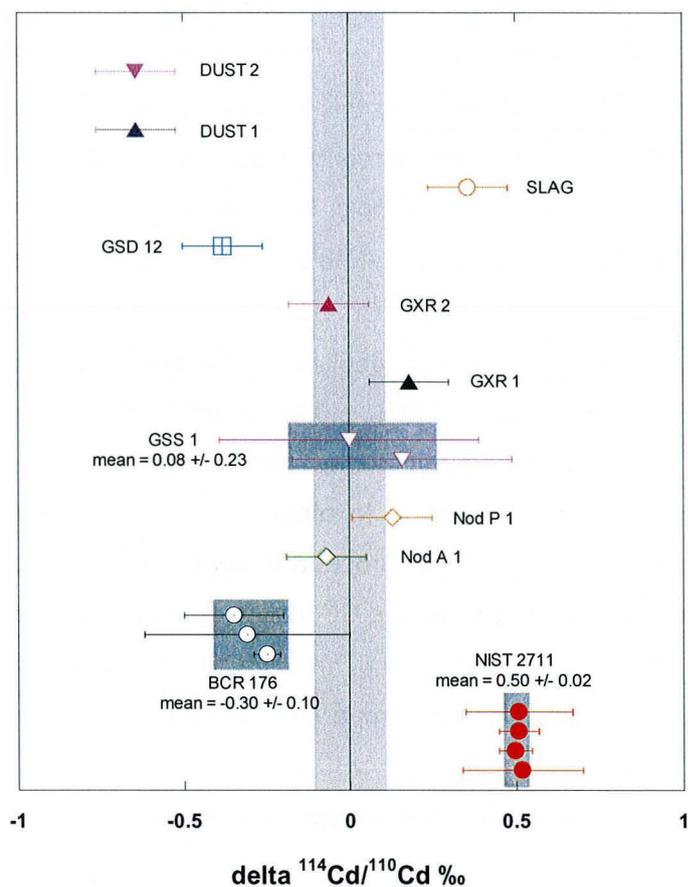


Figure II - 17 : Cadmium isotopic variation in delta $^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$ (‰) relative to Cd Spex reference solution obtained for geological reference materials and anthropogenic samples (see text for samples description). The Cd isotopic variations in geological reference materials exist but are of limited magnitude. Some industrial processes may introduce a Cd isotopic fractionation as reflected by the dusts (volatile phase) and the slag (residue phase) from a lead smelter.

The incinerator fly ash BCR 176 yielded a Cd isotopic composition of $-0.28\text{‰} \pm 0.10$. This value corresponds to the mean of three different digestions out of which eight samples were purified and analysed over one year. The BCR 176 material has an isotopic composition just outside the uncertainty of the Cd Spex solution. It is slightly depleted in heavier Cd isotopes relative to the Cd Spex solution and relative to the soil reference material studied GXR 1, GXR 2, GSS 1 and NIST 2711. Finally, the

two Mn-nodule reference materials, Nod P1 and Nod A1, have yielded a Cd isotopic compositions of $0.13\text{‰} \pm 0.27$ and $-0.07\text{‰} \pm 0.41$ respectively. These values are the same considering the respective uncertainty on the measurements.

Two dust samples from a lead smelter were also analysed. These samples provided the same $\delta^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$ of -0.64‰ . These are anthropogenic materials resulting from industrial processes. A residue from the same smelter (slag) yielded an isotopic composition of $0.36\text{‰} \pm 0.25$. The difference between the evaporated phase and its residue is about 1‰ . Such a difference strongly suggests that Cd isotopes were fractionated during the purification of Cd in the smelter.

Discussion

The purification of Cd developed in this study represents an improvement when compare to other purification methods already published. Indeed, the purification described above is very efficient to recover the Cd compared to those described in Sands and Rosman (1997) providing only 85%. Such low yields are less important when the double spike technique is used but the external normalisation and the standard-sample bracketing techniques require close to 100% yields to ensure no isotope fractionation during treatments. Moreover, this simple one step purification, using only diluted HCl, permits an efficient separation of Cd contained in the sample from its matrix and spectral elemental interferences are avoided. This is an improvement compared to the purification of Wombacher et al. (2003) where residual Ru, Zn or Sn can be found in the Cd fraction. Such elements could produce spectral or non spectral interferences. Non spectral interferences, due to matrix component in solution with the analyte fraction, could affect the accuracy and/or the precision of the measurements (Archer and Vance, 2004; Galy et al., 2001; Ingle et al., 2003; Wombacher et al., 2003, This work). The principal explanations considered for non spectral interferences bias are space charge effects and plasma vaporisation position (Albarède and Beard, 2004). In the experiments done in this work, the Sn spectral interferences were found accurately corrected for a Cd/Sn ratio as low as 5. The higher $\delta^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$ deviation observed with lower ratios reflect the inaccurate correction of the Sn spectral interference onto the Cd mass 114. Fortunately, a

Cd/Sn ratio of more than 50 was always observed in the samples. From these results, the correction applied on samples containing traces of tin could be considered accurate.

Standard-sample bracketing technique or external normalisation are more sensitive to the non spectral interferences than the double spike technique. This observation is confirmed when analysing Zn doped Cd solutions. Indeed, solutions having Cd/Zn ratio lower than 10 yielded a significant shift in $\delta^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$ (0.24‰) relative to the Zn free Cd solution. This was already observed when using Ag external normalisation (Wombacher et al., 2003). In the latter, the deviation observed is larger (0.12‰/amu, ~0.48‰ for $\delta^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$) mainly due to Zn-argides interferences occurring on the Ag mass 107. During the course of this study, no significant traces of Zn were found in the purified Cd samples.

In order to obtain accurate and precise Cd isotopic measurements with MC-ICPMS without using the double spike technique, it is necessary to verify that Cd concentration of sample and reference solution are equal within 10%, to remove the possible spectral and non spectral interferences and to ensure near 100% Cd recovery .

Our results show that variations in Cd isotopic composition exist in terrestrial material but that these are of limited magnitude. They certainly, however, reflect different sources and/or processes leading to isotopic mass fractionation. For example, evaporation-condensation processes have been inferred to explain large isotopic heterogeneity measured in meteorites and lunar soils (Sands et al., 2001; Wombacher et al., 2003). Such processes certainly took place in waste incinerators and fly ash materials. Materials like BCR 176 probably contain Cd which has passed through different chemical forms. Considering that the volatile phase of Cd metal is depleted in the heavy isotopes (because the Cd residue is highly enriched in heavy Cd; see Münster Cd metal, Tableau II - 10), the presence of a few percentage of Cd gas condensates on fly ashes might readily explain the negative $\delta^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$ value of -0.28‰. This can also explain the negative $\delta^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$ value of -0.64‰ for industrial dusts and the positive $\delta^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$ value of 0.36‰ for the residual phases

(slag). This suggests that industrial processes may introduce Cd isotopically fractionated in the environment.

The similar Cd isotopic composition measured for Mn-nodules may reflect the isotopic homogeneity of ocean water masses. Lacan and Francois, (2004) have reported a variation less than 0.2‰ of $\delta^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$ in a seawater depth profile of the North Pacific. Wombacher et al. (2003) have reported the possibility of Cd isotopic fractionation during chemical precipitation of aragonite, the Cd in the mineral phase being depleted in heavy isotopes. This is not yet observed in natural environments. The different soil samples analysed yield slightly different Cd isotopic compositions which might reflect different sources of contamination, such as industrial or agricultural, particularly for NIST 2711. Moreover, other mechanisms such as adsorption, complexation and bio-accumulation may be responsible for Cd isotopic fractionation. Plants do not need Cd for life but need Zn. Because of the similar geochemical behaviour of both Cd and Zn, plants uptake Cd from soils and Cd may be fractionated as observed for Zn and Cu (Mason, 2003), leaving a fractionated Cd in the soil.

Conclusions

In this study, Cd has been purified by anion exchange chemistry and successfully analysed by MC-ICP-MS, using the standard bracketing technique, providing an average long term external reproducibility of $\pm 0.12\%$ (2sd) for $\delta^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$. The purification of Cd gives a recovery higher than 95% Cd and effectively eliminates the possible Sn spectral interferences to a near negligible level, which are in all cases successfully corrected. Three different Cd solutions (Spex, Prolabo and JMC) have an indistinguishable Cd isotopic composition within uncertainty. Until a primary reference material is adopted, the use of one of these solutions as delta "zero" will allow the comparison of data between laboratories. The measured value for Münster Cd, proposed as a possible secondary isotopic reference material, yielded a $\delta^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$ of $4.48\% \pm 0.04$.

The total range observed in geological reference materials and anthropogenic materials in $\delta^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$ is 1.14‰. This is larger than described so far in the

literature for terrestrial material. Such small isotopic variations can now be resolved with the high precision obtained in this study. Some industrial processes may introduce Cd with fractionated isotopic composition in the environment allowing possible isotope tracing. The next step is to study the biogenic fractionation of Cd and to establish its impact on the global Cd cycle.

If these processes are not well yet determined, isotopic variations in natural terrestrial materials and anthropogenic materials exist, and suggest strongly that Cd isotopes have a potential for environmental studies.

Acknowledgements

We thank F. Wombacher for providing the Cd JMC solution and the Münster Cd solution. The authors are grateful to the two anonymous reviewers for their careful reading of the manuscript and for many helpful comments. Financial support was provided by the CNRS, the French agency for environment and energy management (ADEME) and by the society Haganis.

4. Références

- Albarède, F. et Beard, B.L., 2004. Analytical methods for non-traditional isotopes. In: J.J. Rosso (Editor), *Reviews in Mineralogy & Geochemistry : Geochemistry of non-traditional stable isotopes*. Mineralogical Society of America Geochemical Society, pp. 113-152.
- Archer, C. et Vance, D., 2004. Mass discrimination correction in multiple-collector plasma source mass spectrometry : an example using Cu and Zn isotopes. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19(5): 656-665.
- Axelsson, M.D., Rodushkin, I., Ingri, J. et Öhlander, B., 2002. Multielemental analysis of Mn-Fe nodules by ICP-MS : optimisation of analytical method. *The Analyst*, 127: 76-82.

- Belshaw, N.S., Freedman, P.A., O'Nions, R.K., Frank, M. et Guo, Y., 1998. A new variable dispersion double-focussing plasma mass spectrometer with performance illustrated for Pb isotopes. *International Journal of Mass Spectrometry*, 181: 51-58.
- BenOthman, D., Luck, J.M., Tchalikian, A. et Albarède, F., 2003. Cu-Zn isotope systematics in terrestrial basalts, *Geophys. Res. Abstr. (Europ. Geophys. Soc.)*, Nice, pp. 5 : 9669.
- Carignan, J., Hild, P., Mevelle, G., Morel, J. et Yeghicheyan, D., 2001. Routine analyses of trace elements in geological samples using flow injection and low pressure on line liquid chromatography coupled to ICP-MS : A study of geochemical reference material BR, DR-N, EB-N, AN-G and GH. *Geostandards Newsletter*, 25(2-3): 187-198.
- Doucet, F.J. et Carignan, J., 2001. Atmospheric Pb isotopic composition and trace metal concentration as revealed by epiphytic lichens : an investigation related to two altitudinal sections in eastern France. *Atmospheric Environment*, 35: 3681-3690.
- Galy, A., Belshaw, N.S., Halicz, L. et O'Nions, R.K., 2001. High-precision measurement of magnesium isotopes by multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, 208: 89-98.
- Govindaraju, K., 1994. Compilation of working values and sample description for 383 geostandards. *Geostandards Newsletter*, 18(Special issue): 158pp.
- Halliday, A.N. et al., 1998. Applications of multiple collector-ICPMS to cosmochemistry, geochemistry, and paleoceanography. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(6): 919-940.

- Halliday, A.N. et al., 1995. Recent developments in inductively coupled plasma magnetic sector multi collector mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, 146-147: 21-33.
- Ingle, C.P., Sharp, B.L., Horstwood, M.S.A., Parrish, R.R. et Lewis, D.J., 2003. Instruments response functions, mass bias and matrix effects in isotope ratio measurements and semi-quantitative analysis by single and multi-collector ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 18: 219-229.
- Loss, R.D., Rosman, K.J.R. et DeLaeter, J.R., 1990. The isotopic composition of zinc, palladium, silver, cadmium, tin, and tellurium in acid-etched residues of the Allende meteorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(12): 3525-3536.
- Maréchal, C., 1998. Géochimie des isotopes du cuivre et du zinc : méthode, variabilité naturelle et application océanographique. Ph.D. Thesis, Ecole normale supérieure Lyon, Lyon, 253 p. pp.
- Maréchal, C. et Albarède, F., 2002. Ion-Exchange Fractionation of Copper and Zinc Isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(9): 1499-1509.
- Maréchal, C.N., Nicolas, E., Douchet, C. et Albarède, F., 2000. Abundance of zinc isotopes as a marine biogeochemical tracer. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 1: 1999GC000029.
- Maréchal, C.N., Telouk, P. et Albarède, F., 1999. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chemical Geology*, 156(1): 251-273.
- Marin, L., Lhomme, J. et Carignan, J., 2001. Determination of Selenium Concentration in Sixty Five Reference Materials for Geochemical Analysis by GFAAS after Separation with Thiol Cotton. *Geostandards Newsletter*, 25(2-3): 317-324.

- Mason, T.F.D., 2003. High precision transition metal isotope analysis by plasma-source mass spectrometry and implications for low temperature geochemistry. Unpublished Ph.D Thesis, University of London, London, 298 pp.
- Mason, T.F.D. et al., 2004a. High-precision Cu and Zn isotope analysis by plasma source mass spectrometry. Part 1. Spectral interferences and their correction. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19(2): 209-217.
- Mason, T.F.D. et al., 2004b. High-precision Cu and Zn isotope analysis by plasma source mass spectrometry. Part 2. Correcting for mass discrimination effects. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19(2): 218-226.
- Millot, R., Guerrot, C. et Vigier, N., 2004. Accurate and high-precision measurement of lithium isotopes in two reference materials by MC-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 28(1): 153-159.
- Rehkamper, M. et Halliday, A.N., 1999. The precise measurement of TI isotopic compositions by MC-ICPMS: Application to the analysis of geological materials and meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(6): 935-944.
- Rehkämper, M., Schönbacher, M. et Stirling, C.H., 2000. Multiple Collector ICP-MS : Introduction to Instrumentation, Measurement Techniques and Analytical Capabilities. *Geostandards Newsletter*, 25: 23-40.
- Rosman, K.J.R. et DeLaeter, J.R., 1974. The abundances of cadmium and zinc in meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 38: 1665-1677.
- Rosman, K.J.R. et DeLaeter, J.R., 1975. The isotopic composition of cadmium in terrestrial minerals. *International Journal of Mass Spectrometry and ion physics*, 16: 385-394.
- Rosman, K.J.R. et DeLaeter, J.R., 1976. Isotopic fractionation in meteoritic cadmium. *Nature*, 261(5557): 216-218.

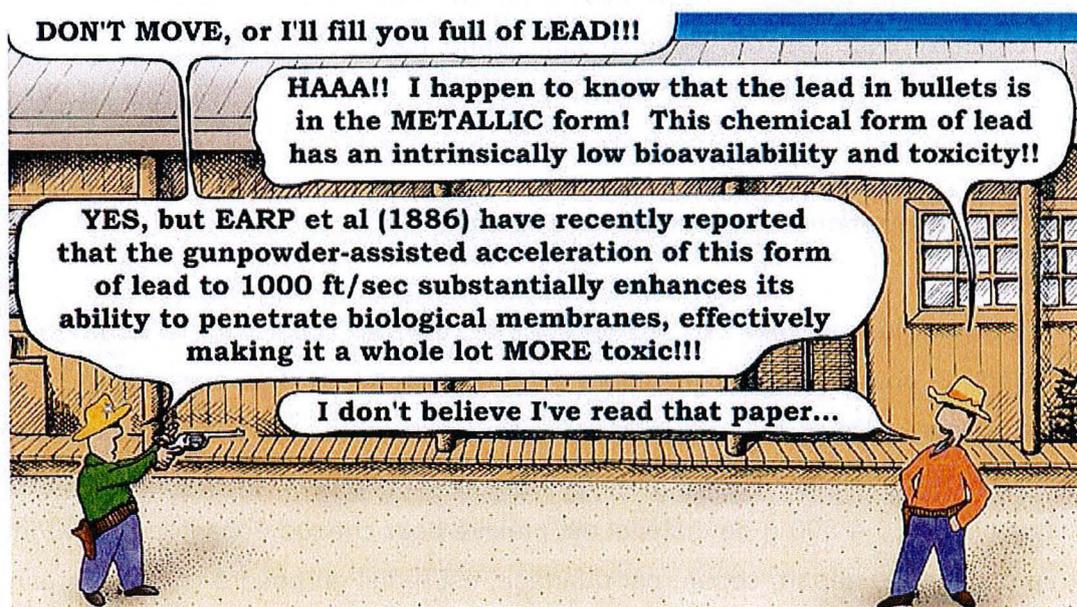
- Rosman, K.J.R. et DeLaeter, J.R., 1978. A survey of cadmium isotopic abundances. *Journal of Geophysical Research*, 83(B3): 1279-1287.
- Rosman, K.J.R. et DeLaeter, J.R., 1980. Mass spectrometric isotope dilution determination of cadmium in geochemical reference samples. *Geostandards Newsletter*, 4(1): 1-3.
- Rosman, K.J.R. et DeLaeter, J.R., 1988. Cadmium mass fractionation in unequilibrated ordinary chondrites. *Earth and Planetary Science Letters*, 89: 163-169.
- Rosman, K.J.R., DeLaeter, J.R. et Chegwidde, A., 1980a. Distribution of cadmium in Cockburn Sound, Western Australia. *The Science of the Total Environment*, 16(2): 117-130.
- Rosman, K.J.R., DeLaeter, J.R. et Gorton, M.P., 1980b. Cadmium isotope fractionation of two H3 chondrites. *Earth and Planetary Science Letters*, 48: 166-170.
- Rouxel, O., Ludden, J. et Fouquet, Y., 2003. Antimony isotope variations in natural systems and implications for their use as geochemical tracers. *Chemical Geology*, 200(1-2): 25-40.
- Sands, D.G., Rosman, K.J.R. et DeLaeter, J.R., 2001. A preliminary study of cadmium mass fractionation in lunar soils. *Earth and Planetary Science Letters*, 186(1): 103-111.
- Schmitt, R.A., Smith, R.H. et Olehy, D.A., 1963. Cadmium abundances in meteoritic and terrestrial matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 27: 1077-1088.
- Thirlwall, M.F., 2002. Multicollector ICP-MS analysis of Pb isotopes using a ^{207}Pb - ^{204}Pb double spike demonstrates up to 400 ppm/amu systematic errors in TI-normalization. *Chemical Geology*, 184: 255-279.

Vernet, M., Marin, L., Boulmier, S., Lhomme, J. et Demange, J.C., 1987. Dosage du fluor et du chlore dans les matériaux géologiques y compris les échantillons hyperalumineux. *Analisis*, 15(9): 490-498.

Wombacher, F., Rehkamper, M., Mezger, K. et Munker, C., 2003. Stable isotope compositions of cadmium in geological materials and meteorites determined by multiple-collector ICPMS. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(23): 4639-4654.

Young, E.D., Ash, R.D., Galy, A. et Belshaw, N.S., 2002. Mg isotope heterogeneity in the Allende meteorite measured by UV laser ablation-MC-ICPMS and comparisons with O isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(4): 683-698.

Chapitre III : Caractérisation minéralogique et chimique des effluents de l'incinérateur



ENVIRONMENTAL SCIENTISTS IN THE WILD WEST

Une étude de la composition minéralogique, chimique et isotopique a été entreprise sur les divers effluents de l'incinérateur pour évaluer leur toxicité, notamment la nature des polluants qu'ils contiennent ainsi que la nature des phases porteuses. Une telle étude permet par ailleurs d'effectuer un bilan de masse élément par élément pour appréhender leur répartition au sein de l'incinérateur, pour lequel des réactions complexes sont mises en jeu (sublimation, fusion, évaporation, cristallisation, condensation, précipitation, etc...) et le plus souvent dans des conditions hors d'équilibres.

1. Echantillonnage

Les différents effluents de l'UVE de Metz (MIOM, cendres volantes, REFION et émissions) utilisés dans cette étude, ont été prélevés sur deux ans et demi, depuis la mise en service de l'UVE en août 2001 jusqu'en octobre 2003 (Figure III - 1). Ces prélèvements ont été espacés de façon quotidienne, mensuelle et annuelle.

1.1. Prélèvement des cendres et des REFION

L'échantillonnage des cendres volantes et REFION couvre une période de 2 ans, allant de novembre 2001 à octobre 2003 (Figure III - 1). Les échantillons (78) ont été prélevés grâce à des pelles de prélèvement, installées par le constructeur de l'usine (ALSTOM) sur demande (Figure III - 2) et ce sur les deux lignes d'incinération. Typiquement, 400 à 500 g de matériel est prélevé pour chaque échantillon. Environ 1/4 du matériel de départ, séparé par quartage, est réduit en poudre ($< 50 \mu\text{m}$), par l'intermédiaire d'un mortier en agate mécanique, pour analyses.

L'échantillonnage s'étalant sur une durée de 1 heure environ la prise d'essai est considérée comme représentative.

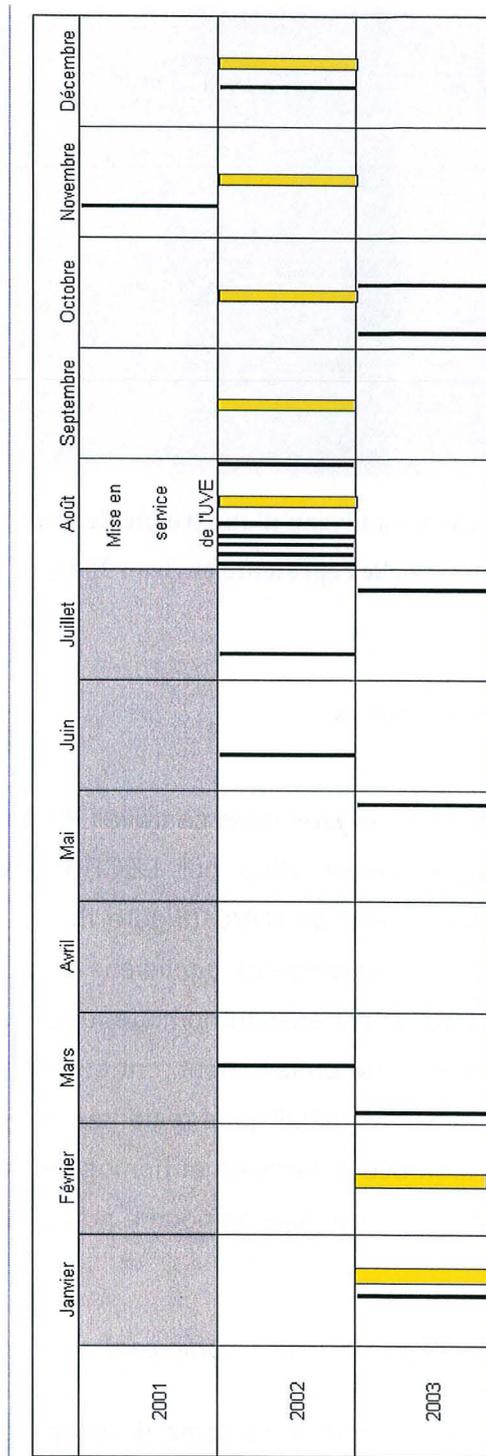
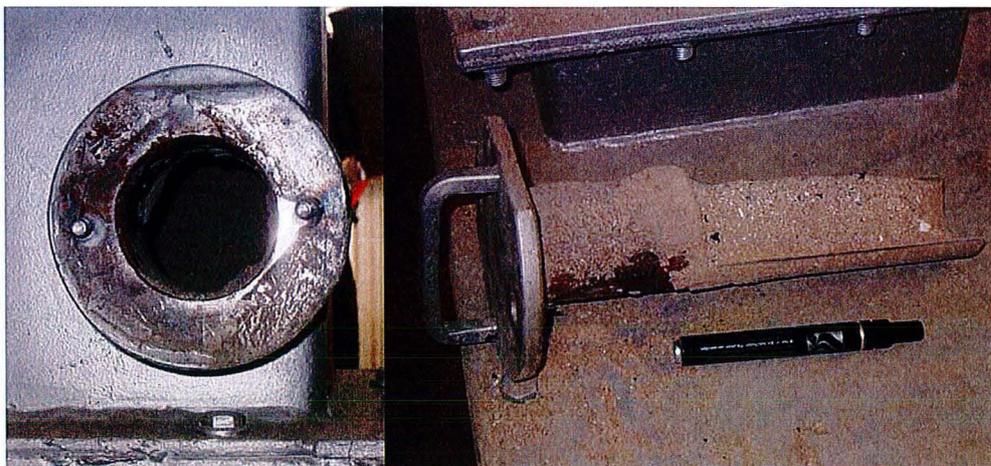


Figure III - 1 : Récapitulatif des dates de prélèvement des différents effluents (MIOM, cendres et REFION et émissions particulières et gazeuses) de l'UVE de Metz. L'échantillonnage des MIOM est représenté par le trait épais. Les prélèvements de cendres et des émissions, en trait plein, sont indifférenciés



**Figure III - 2 : Prise d'échantillon au niveau d'une trémie de cendres volantes de l'UVE.
L'échantillon présent dans la pelle représente environ 200 g de cendres volantes.**

1.2. Prélèvement des Mâchefers

Les échantillons de MIOM analysés dans ce travail (6) ont été prélevés, après extinction, entre août 2002 et février 2003 par LECES environnement, ce qui représente 7 mois de fonctionnement de l'UVE (Figure III - 1). Chaque échantillon (30 kg environ) est constitué de prélèvements quotidiens de 1 kg pendant un mois. La totalité de l'échantillon mensuel est ensuite homogénéisé. Au final, entre 5 kg et 10 kg quartés de MIOM, par mois de prélèvement, ont été utilisés pour cette étude. La moitié a été broyée et les parties métalliques restantes ont été ôtées. Enfin, une fraction représentative d'environ 500 g, séparée et homogénéisée physiquement par mélange et quartages successifs, a été mise en poudre pour analyses.

1.3. Prélèvement des émissions (gaz + particules)

Les six échantillons des émissions en sortie de cheminée de l'UVE de Metz ont également été prélevés par LECES environnement. Le système de prélèvement déployé pour cet échantillonnage est schématisé sur la Figure III - 3. Ce système se connecte directement à mi-hauteur de la cheminée. Le système d'aspiration est mis en route et le prélèvement s'effectue sur 1 heure à 1 heure 30 mn. Les volumes d'air

aspirés sont de l'ordre de 3 Nm^3 pour la phase particulaire et 0.1 à 0.2 Nm^3 pour la phase gazeuse. Les phases particulaires sont piégées sur un filtre en Téflon (PTFE), ne laissant passer que les gaz. Typiquement entre 3 et 7 mg de poussières sont piégés sur le filtre. Les gaz barbotent dans des solutions ($\sim 100 \text{ ml}$) constituées d'une part d'un mélange de KMnO_4 et H_2SO_4 pour piéger le Hg et d'autre part de HNO_3 4 N pour piéger les autres métaux. Deux barboteurs sont installés en série et les deux systèmes de piégeage (Hg et autres métaux) sont en parallèles. Deux échantillons de la phase particulaire ont été analysés au CRPG pour leur composition chimique. Six couples d'échantillons (barboteur 1 et 2) issus de la phase gazeuse de 6 jours différents, espacés de 2 à 4 mois sur une période de plus d'un an (de mars 2002 à mai 2003, Figure III - 1), ont également été analysés pour leur composition chimique en éléments majeurs et traces. Ces analyses seront comparées à d'autres mesures effectuées par un autre laboratoire (Micropolluants) sur 24 autres échantillons.

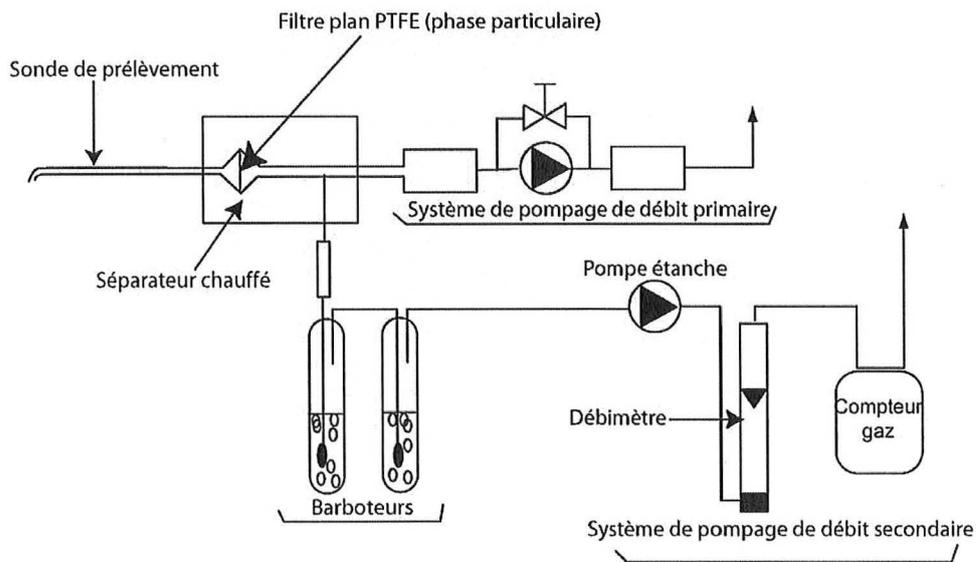


Figure III - 3 : Schéma de la ligne de prélèvement de métaux à l'émission en phase gazeuse et particulaire.

2. La minéralogie des effluents

2.1. Les mâchefers

Les MIOM de l'UVE de Metz se présentent sous la forme d'une grave grisâtre dont la majorité à aspect scoriacé (Figure III - 4). Des morceaux de verre de bouteille non fondus et d'autres déchets résiduels non organiques peuvent être encore observés. Ce matériau se désagrège facilement. La répartition granulométrique de matériaux similaires d'un autre incinérateur a été effectuée par Delville (2003) et est représentée dans la Figure III - 5.

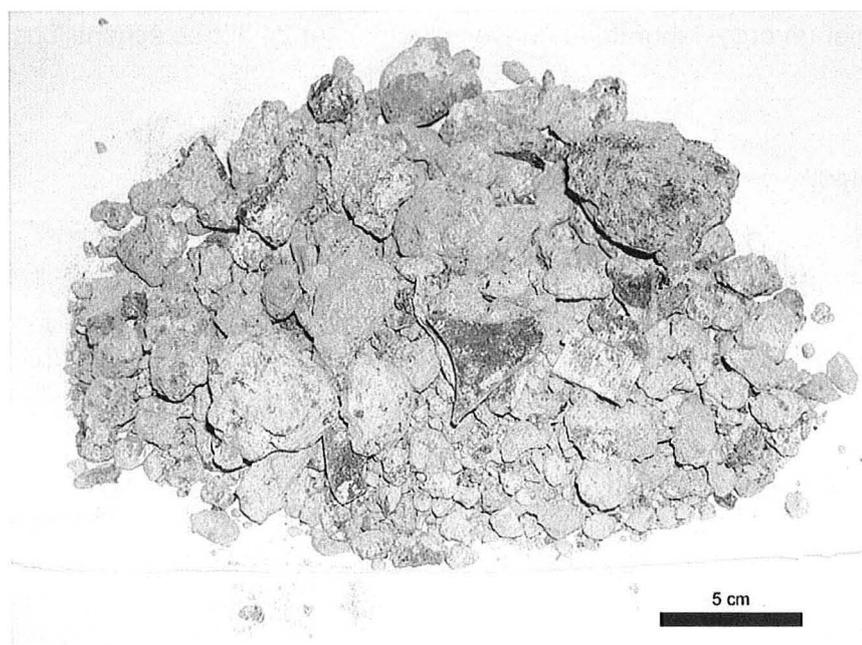


Figure III - 4 : MIOM de l'UVE de Metz.

Ces effluents, représentant 270 kg/ T_{OM} ont été observés par diffraction des rayons X. Les phases minéralogiques principales observées dans tous les échantillons sont le quartz et la calcite (Figure III - 6), la géhlénite. Des oxydes de fer comme de l'hématite, de la magnétite ou de la wüstite, du fer métal ainsi que de l'ettringite, de l'augite ou de l'akermanite (pôle magnésien de la méllilite) peuvent également être détectées suivant les échantillons. De plus, les spectres de diffraction

des rayons X révèlent un bombement entre 30° et 40° (2 θ) indiquant la présence importante de phases amorphes vitreuses (Figure III - 6).

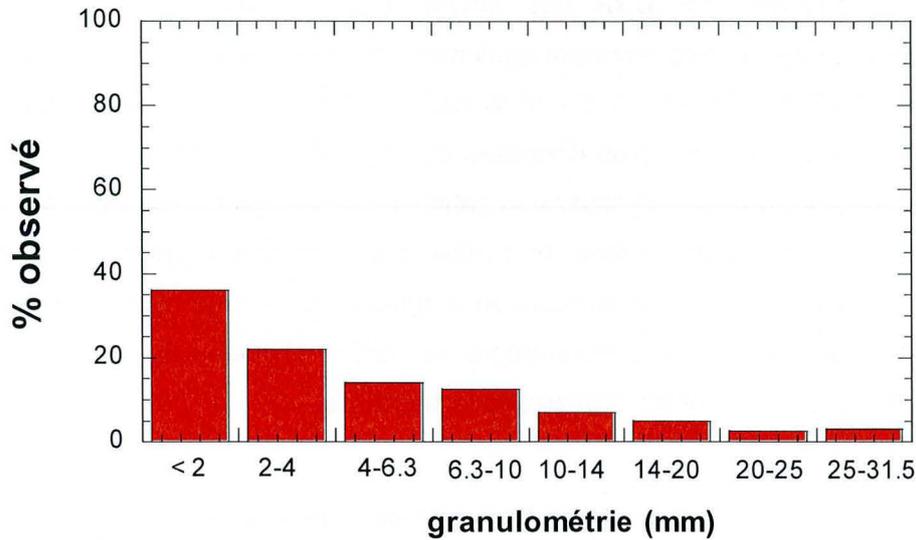


Figure III - 5 : Répartition granulométrique des MIOM modifiée d'après Delville (2003).

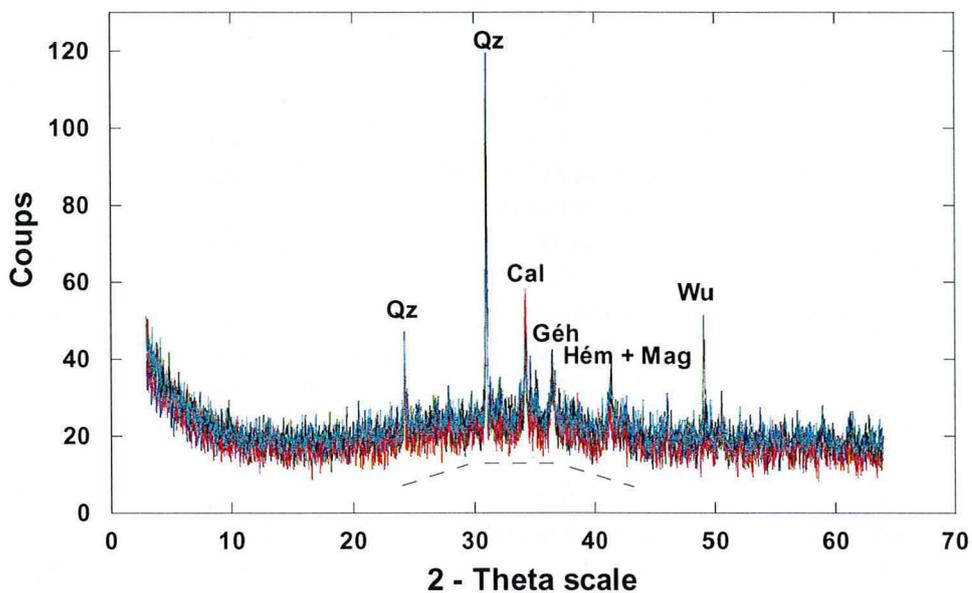


Figure III - 6 : Spectres de diffraction des rayons X de 6 MIOM de l'UVE de Metz. Qz : quartz, Cal : calcite, Géh : géhénite, Hém : hématite, Wu : wüstite, Mag : magnétite. La ligne en pointillé souligne un bombement d'amorphisation, lié à la présence de verre.

Les diffractogrammes obtenus sur les MIOM de l'UVE de Metz sont assez similaires à ceux reportés sur des MIOM provenant d'un incinérateur américain (Kirby et Rimstidt, 1993). Le quartz et la calcite sont également les phases principalement reportées lors d'études par DRX des MIOM (Delville, 2003; Pfrang-Stotz et Schneider, 1995). Ces auteurs reportent également la présence de verres (40 - 60 % SiO₂, 9 - 20 % CaO, 7 - 19 % FeO, 5 - 10 % NaO, 4- 9 % Al₂O₃, ~2 % MgO) qui ont déjà fait l'objet d'investigations plus détaillées (Eusden et al., 1999). L'identification de certaines phases comme la wüstite ou la géhlénite n'étaient pas mise en évidence par les autres études sur le matériau brut mais, sur le matériau ayant subi divers traitements (séparations granulométriques ou magnétiques...). Une minéralogie plus exhaustive et plus détaillée de la minéralogie des MIOM (Tableau III - 1) peut être effectuée au travers des différents travaux de la littérature.

Tableau III - 1 : Minéralogie des MIOM d'après les données de la littérature (Delville, 2003; Kirby et Rimstidt, 1993; Pfrang-Stotz et Schneider, 1995) et celles de cette étude.

Les phases indiquées en gras sont les phases les plus fréquemment observées dans les différentes études.

Phases	Formule chimique	Phases	Formule chimique
Akermanite	Ca ₂ MgSi ₂ O ₇	Halite	NaCl
Aluminium métal	Al ⁰	Hedenbergite	Ca(Mg,Fe,Al)[Si,Al] ₂ O ₆]
Anhydrite	CaSO₄	Hématite	Fe₂O₃
Apatite	Ca(PO ₄) ₃ (Cl,F,OH)	Maghémite	Y-Fe ₂ O ₃
Augite	(Ca,Na)(Fe,Mg,Al,Ti)(Si,Al)₂O₆	Magnétite	Fe₃O₄
Bassanite	CaSO ₄ 0.5H ₂ O	Monticellite	CaMg[SiO ₄]
Calcite	CaCO₃	Oxyde de Chrome	CrO
Clinichlore	Mg ₆ FeAl(OH) ₈ /AlSi ₄ O ₁₀	Perovskite	CaTiO ₃
Chloroaluminate hydraté	Ca ₂ Al(OH) ₆ Cl 2 H ₂ O	Plagioclases	(Ca,Na)Al(Si,Al) ₄ O ₈
Chromite	FeCr ₂ O ₄	Portlandite	Ca(OH) ₂
Corindon	Al₂O₃	Pyroxferroite	(Fe,Mn) ₇ [Si ₇ O ₂₁]
Diopside	Ca(Mg,Al)(Si,Al) ₂ O ₆	Quartz	SiO₂
Escolaitite	Cr ₂ O ₃	Rutile	TiO ₂
Fayalite	Fe ₂ SiO ₄	Spinelle	AB ₂ O ₄
Feldspaths potassiques	(K,Na)[AlSi₃O₈]	Sylvite	KCl
Fer métal	Fe ⁰	Talc	Mg ₃ (OH) ₂ Si ₄ O ₁₀
Géhlénite	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	Verre	(Si, Na, Ca, Al, Fe)
Géhlénite hydratée	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ 2H ₂ O	Wollastonite- fer	(Ca, Fe)SiO ₃
Goéthite	FeO(OH)	Wüstite	FeO
Gypse	Ca(SO₄) 2H₂O		

2.2. Les cendres volantes

Les cendres volantes, fortement pulvérulente, sont composées de particules fines dans des nuances de gris, auxquelles sont associées des particules carbonées plus grossières (Figure III - 7). La répartition (Figure III - 8), étudiée par Le Forestier et Libourel (1998), montre que plus de la majorité (60 %) de ces cendres volantes a une taille comprise entre 50 et 200 μm alors que seulement moins de 5 % a une taille supérieure à 500 μm .

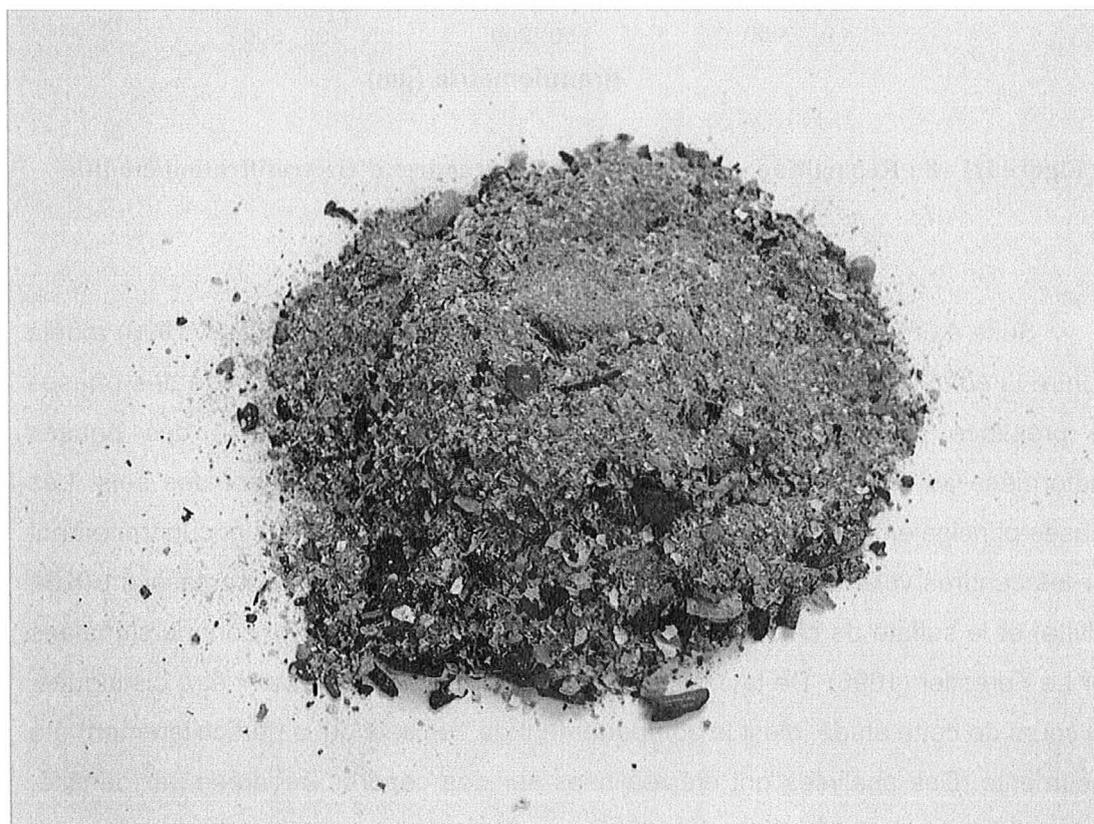


Figure III - 7 : Cendres volantes de l'UVE de Metz. Noter la présence des particules noires carbonées.

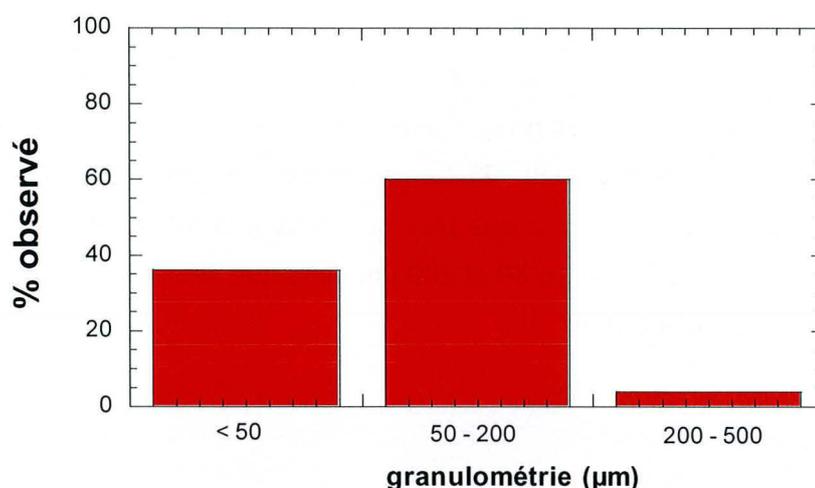


Figure III - 8 : Répartition granulométrique des cendres d'électrofiltration modifié d'après LeForestier et Libourel (1998).

Suite à une étude minéralogique lourde et détaillée, Le Forestier (1996) a déjà montré la complexité de ces produits (voir infra), notamment la diversité des phases en présence. Ici pour éviter toute duplication, la caractérisation des phases néoformées au sein de l'incinérateur, s'est focalisée principalement des sels. Les phases principalement observées par diffraction des rayons X, sans aucun traitement sur les cendres volantes, sont les sels de sodium (NaCl , halite), de potassium (KCl , sylvite) et le sulfate de calcium (CaSO_4 , anhydrite) (Figure III - 9), comme signalées par Le Forestier (1996). De la calcite et du quartz peuvent également être distingués. Au cours de cette étude, c'est le comportement de ces sels qui a particulièrement été documenté. Des analyses ont été réalisées sur des cendres séparées par densité, au bromoforme ($d= 2.9$) (Figure III - 10, Figure III - 11) et sur cendres lavées dans de l'eau à pH constant de 5, pendant des temps différents, allant de 1 h à 24 h (Figure III - 12).

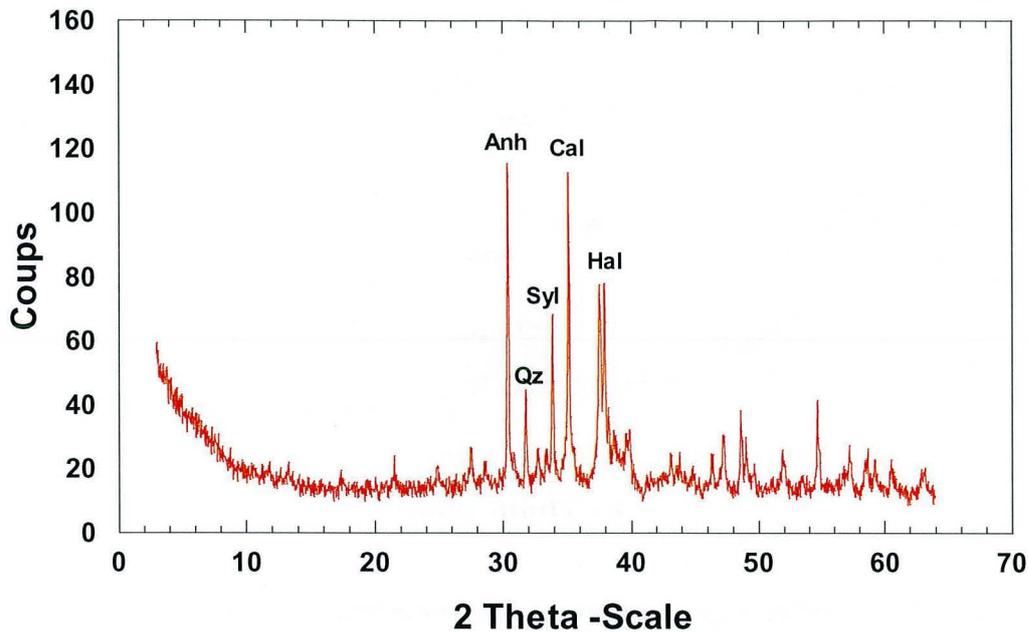


Figure III - 9 : Diffractogrammes des rayons X d'une cendre volante non lavée. Syl : sylvite, Hal : halite, Anh : Anhydrite, Cal : calcite, Qz : quartz. Seules les raies les plus intenses sont nommées.

Dans les cendres non lavées dont la densité est inférieure à 2.9, la calcite et l'anhydrite sont les phases ayant les pics les plus intenses. Un petit pic de quartz est également observé ainsi qu'un pic de pérovskite. Cette phase plus dense ne devrait pas être détectée dans cette fraction de densité < 2.9. Néanmoins, des phases plus denses peuvent être entraînées par les plus légères et vice versa. Ainsi, dans les fractions de densité supérieure à 2.9 (Figure III - 11), l'anhydrite et la calcite ont à nouveau les pics les plus intenses. En revanche, le pic du quartz n'est plus détecté et des phases plus denses comme l'hématite et le sidérotite ($\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) sont également révélées, et de la thénardite (Na_2SO_4) est observée. Il est notable que ni la halite ni la sylvite ne sont observées dans ces fractions de cendres séparées en densité.

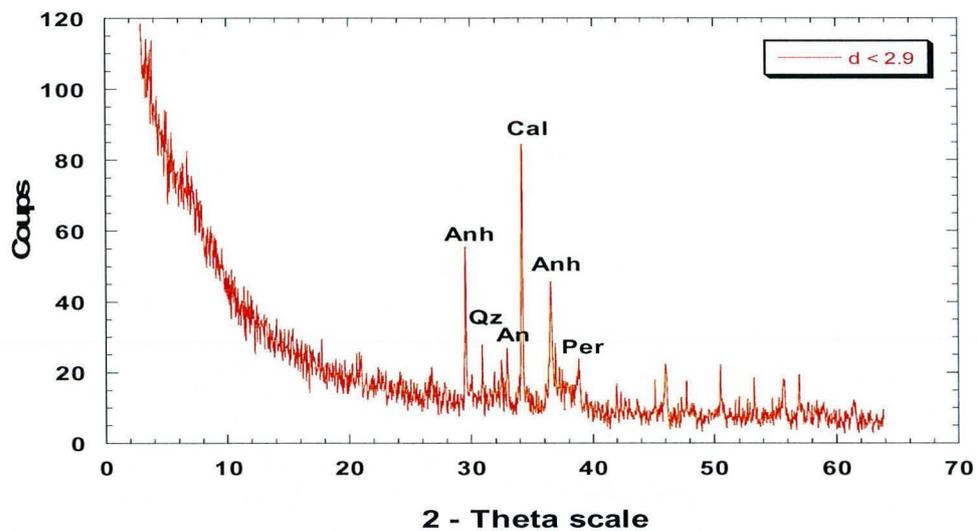


Figure III - 10 : Diffractogramme des rayons X de la fraction séparée de densité inférieure à 2.9. Anh : anhydrite, Qz : Quartz, Cal : calcite, An : anorthite et Per : perovskite. Seules les raies les plus intenses sont nommées.

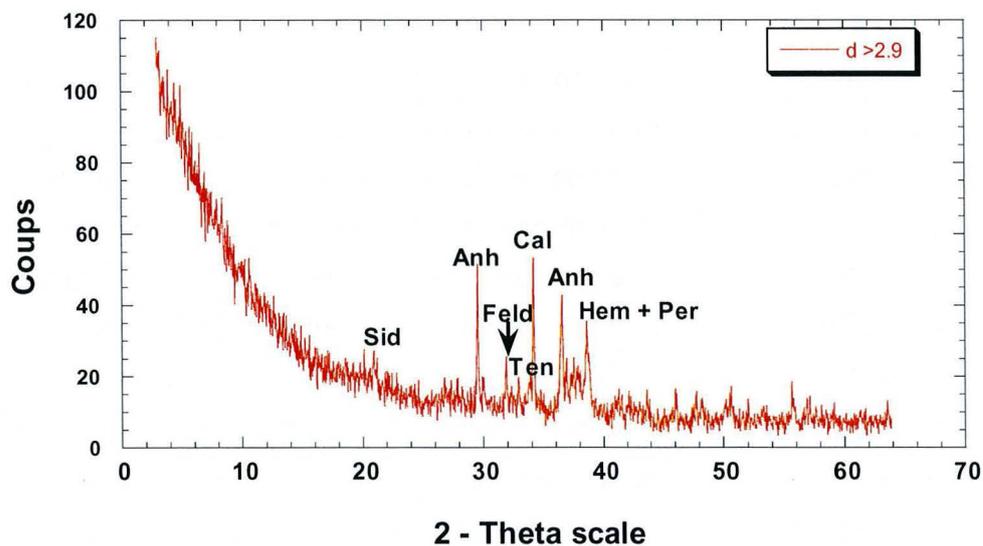


Figure III - 11 : Diffractogramme des rayons X de la fraction séparée de densité supérieure à 2.9. Anh : anhydrite, Cal : calcite, Hem : hématite, Per : perovskite, Ten : thénardite, Feld : feldspath et Sid : sidérotite. Seules les raies les plus intenses sont nommées.

Après lavage des cendres et dissolution de la halite et la sylvite en moins d'une heure, les autres phases mises en évidence dans les cendres lavées pendant une heure (Figure III - 12) sont la géhlénite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$), l'anhydrite (CaSO_4), le rutile (TiO_2), la calcite (CaCO_3), le quartz (SiO_2), l'hématite (Fe_2O_3) et la pérovskite (CaTiO_3) et des feldspaths. La calcite est également dissoute mais progressivement entre 1 et 24 heures de lavage des cendres. L'anhydrite en revanche est toujours détectée que ce soit après 1 ou 24 heures de lavage des cendres.

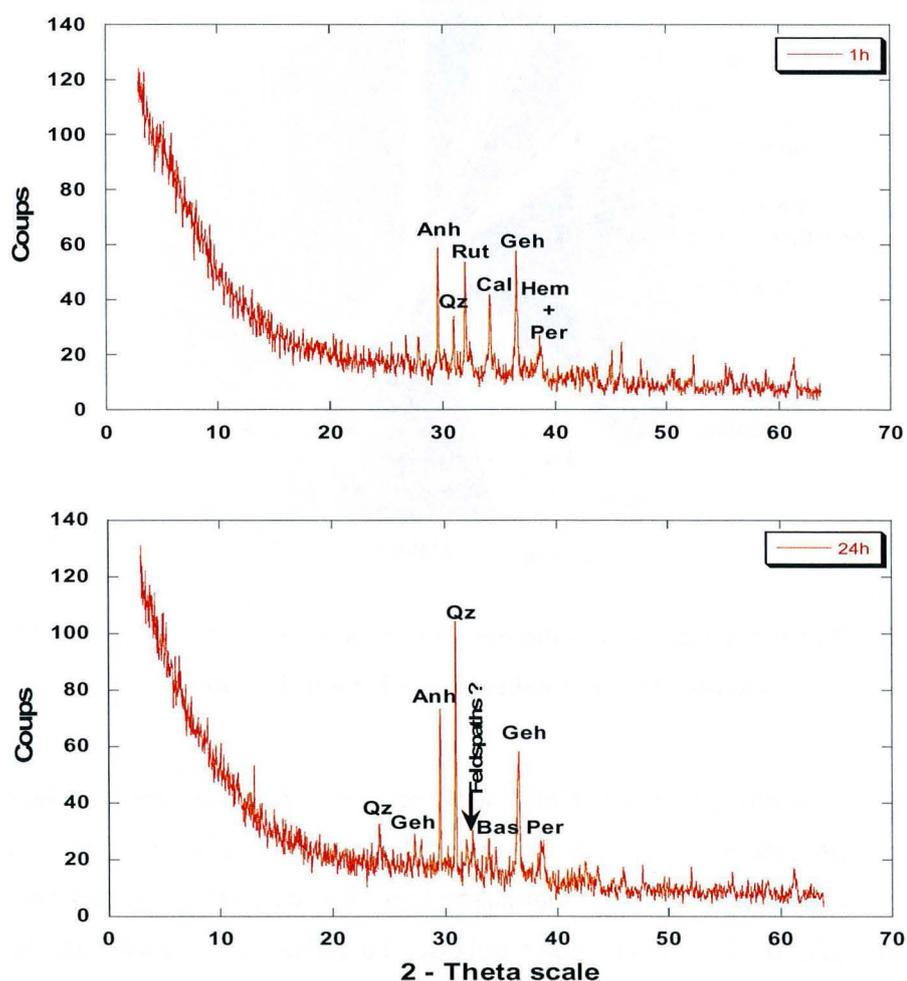


Figure III - 12 : Diffractogrammes des rayons X des cendres lavées pendant 1 h et 24 h. Anh : anhydrite, Qz : Quartz, Rut : rutile, Cal : calcite, Geh : géhlénite, Hem : hématite, Per: pérovskite, Bas : bassanite. Seules les raies les plus intenses ont été nommées.

Les cendres analysées par diffraction des rayons X de ce travail mettent en évidence des phases assez similaires à celles déjà observées pour les cendres de dépoussiérage issues d'autres incinérateurs (LeForestier, 1996; LeForestier et Libourel, 1998; Plüss et Ferrel, 1991). Comme pour les MIOM, une minéralogie plus exhaustive de ces matériaux peut être effectuée à partir de la littérature et la proportion pondérale des phases significatives a été calculée par LeForestier (1996) (Figure III - 13).

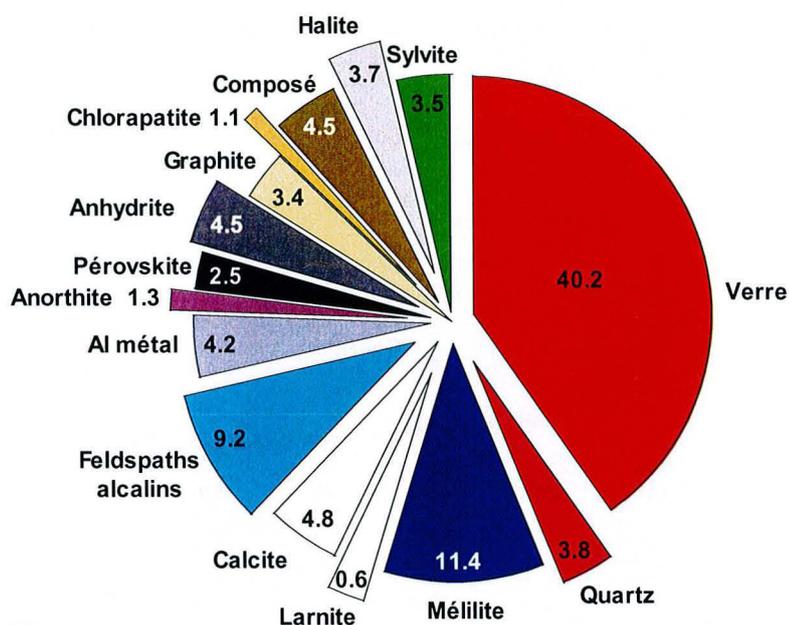


Figure III - 13 : Proportions pondérales des phases dans les cendres d'électrofiltration modifié d'après LeForestier et Libourel (1998).

Les phases amorphes majoritairement présentes dans ces cendres (verre, 40 %) ne sont pas détectées par DRX mais sont néanmoins présentes et mises en évidence par le biais de sphérules identifiées lors de l'observation de ces cendres à la loupe binoculaire et au microscope optique. La halite et la sylvite représentent entre 3 et 6 % chacune, l'anhydrite ~4.5 % et la calcite entre 3 et 5 % de la proportion des phases soit un total d'une vingtaine de pour-cent.

2.3. Les REFION des filtres au coke de lignite et au bicarbonate de sodium

Les deux types de REFION se présentent sous forme de poudre très fine (<50 μm). Ils se distinguent l'un de l'autre par leur couleur. Les REFION issus du filtre au coke de lignite (CL) sont gris-noir et montrent l'omniprésence de petites particules blanches ou noires de tailles millimétriques. Ceux issus du filtre au bicarbonate de sodium (Bi) sont blancs et ne montrent que très peu de particules, généralement noires et de tailles nettement inférieures au millimètre.

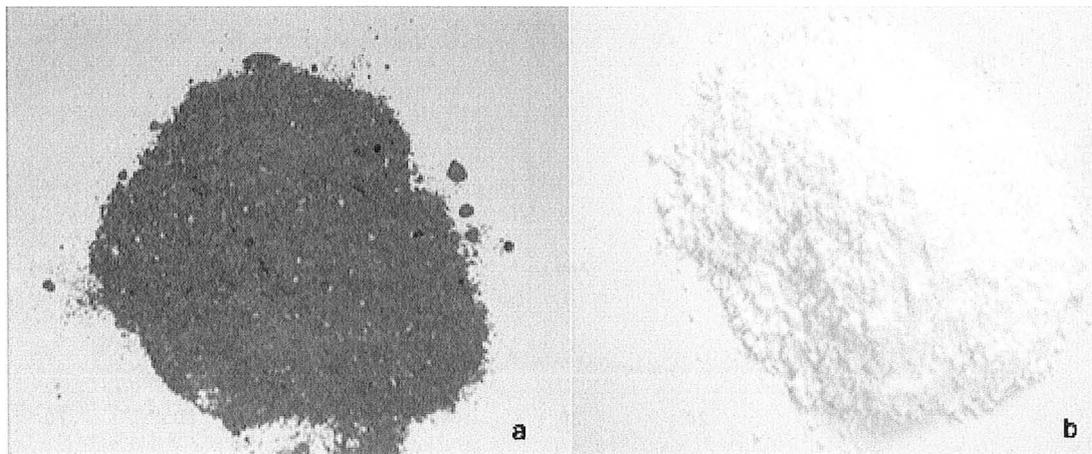


Figure III - 14 : REFION de l'UVE de Metz. En a) REFION CL, issu du filtre à manche au coke de lignite et en b) REFION Bi, issu du filtre à manche au bicarbonate de sodium.

Des diffractions des rayons X ont été réalisées uniquement dans les CL (Figure III - 15). Ces échantillons, non lavés, mettent en évidence la prépondérance des sels. En effet, les phases majoritairement observées sont les sels de sodium, halite (NaCl) et de potassium, sylvite (KCl). Deux autres phases peuvent être observées, il s'agit de l'anhydrite et de la calcite. Les phases minéralogiques mises en évidence dans les CL sont assez similaires à celles observables dans les cendres volantes avant le lessivage ou séparation par densité.

Les phases observées lors de cette étude ne sont pas identiques à celles observées dans les gâteaux de filtrations issus des procédés de traitement humide et semi-humide des fumées (LeForestier, 1996; LeForestier et Libourel, 1998). La

différence principale provient de l'absence d'eau dans le traitement des fumées de l'UVE de Metz, ne permettant pas la formation de phases hydratées de précipitation comme le gypse. L'absence des sels NaCl et KCl dans les gâteaux de filtration peut aisément être expliquée par le lavage de ces phases au moment de la formation des gâteaux.

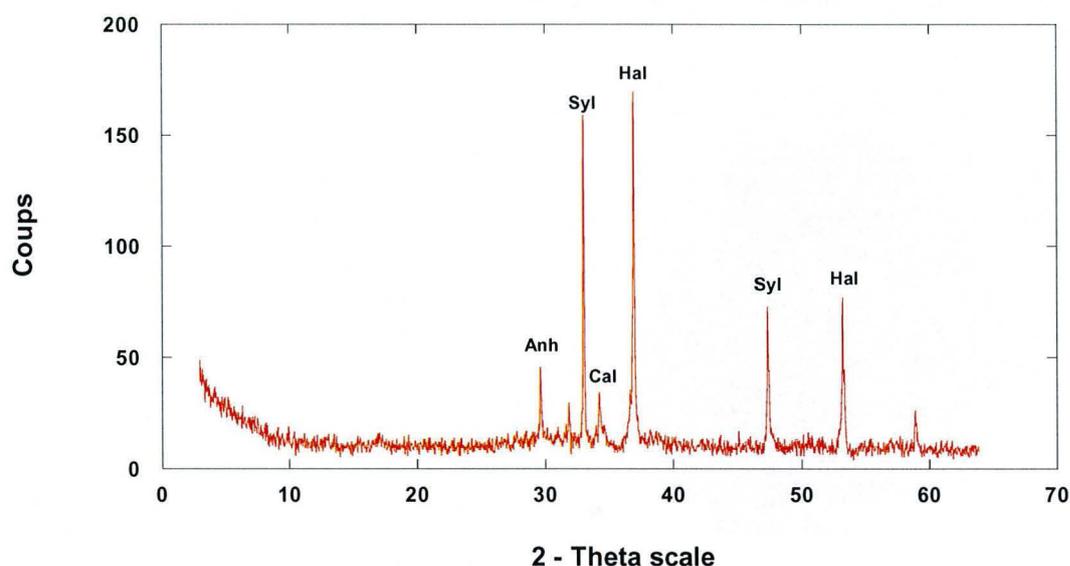


Figure III - 15 : Diffractogramme des rayons X des REFION. Hal : halite, Syl : sylvite, Cal : calcite, Anh : anhydrite.

2.4. Les émissions particulières à la cheminée

Les émissions particulières prélevées sur des filtres en Téflon montrent la présence de (rares) particules marron incrustées dans le filtre. L'observation microscopique met en évidence des particules noires et grises de tailles très fines généralement inférieures à 10 μm ainsi que quelques particules de tailles plus importantes (jusqu'à 50 μm) et de couleur variées (jaune, rouge ou bleu-vert). Elle permet également d'effectuer une analyse granulométrique de ces émissions (Figure III - 16) avec une dominante comprise entre 2.5 et 10 μm , représentant plus de 30 %

des particules (Figure III - 16). Il faut noter également que plus de 20 % des particules émises sont inférieures à 0.5 μm et sont donc potentiellement dangereuses pour la santé humaine. Au total près de la moitié des particules ont une granulométrie inférieure à 2.5 μm .

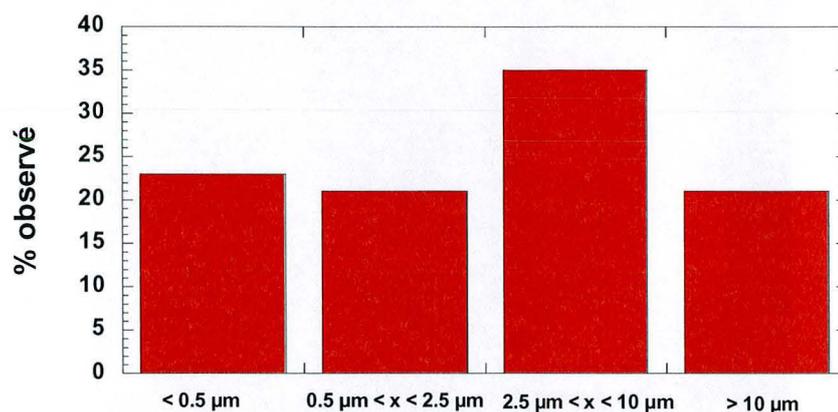


Figure III - 16 : Pourcentage observé de particules sur une partie d'un filtre de cheminée en fonction de la granulométrie

La diffraction des rayons X n'a pas pu être utilisée pour ces échantillons par manque de matériel sur les filtres. L'analyse au MEB d'une vingtaine de particules du filtre de cheminée conforte la diversité minéralogique observée à la loupe binoculaire. Ces particules sont plutôt constituées d'agrégats de plusieurs phases, de petites tailles < 1 μm (Figure III - 17), rendant difficile leur identification. Bien que les spectres obtenus par MEB soient variés, certaines phases se retrouvent fréquemment comme la halite ou le carbone (Figure III - 18) ce qui n'est pas surprenant compte tenu de la nature du traitement des fumées (coke de lignite et bicarbonate de sodium).

Parmi les autres spectres observés, des oxydes de fer ont été repérés ainsi que de l'aluminium métal (une suspicion réside toutefois sur l'aluminium qui peut être dû au conditionnement dans du papier aluminium). Parmi les métaux lourds, le Pb a clairement été décelé dans une particule de nature inconnue (Figure IV - 14). Excepté le NaCl, peu de phases cristallisées ont été mises en évidence malgré

l'observation d'élément comme le Ca, le Si, le K et le Mg suggérant la présence de silicates, carbonates ou de feldspaths.

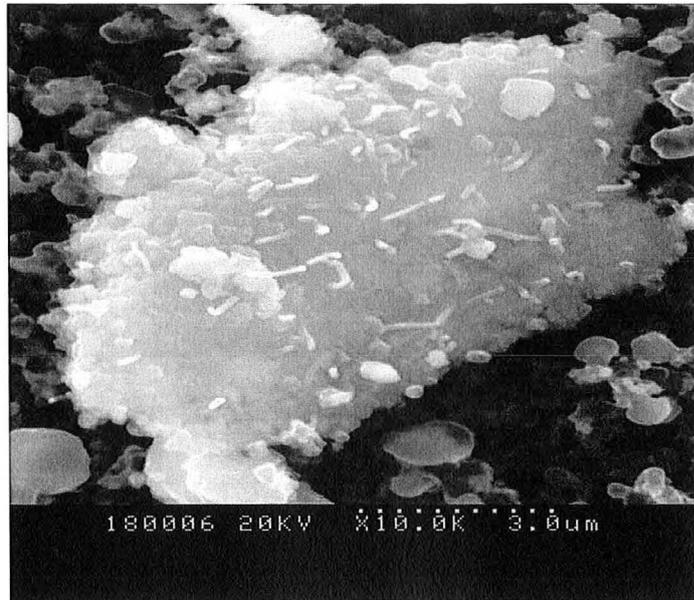


Figure III - 17 : Photo MEB en électrons secondaires d'un agrégat de particule provenant d'un filtre cheminée. La tension d'accélération est 20 KV.

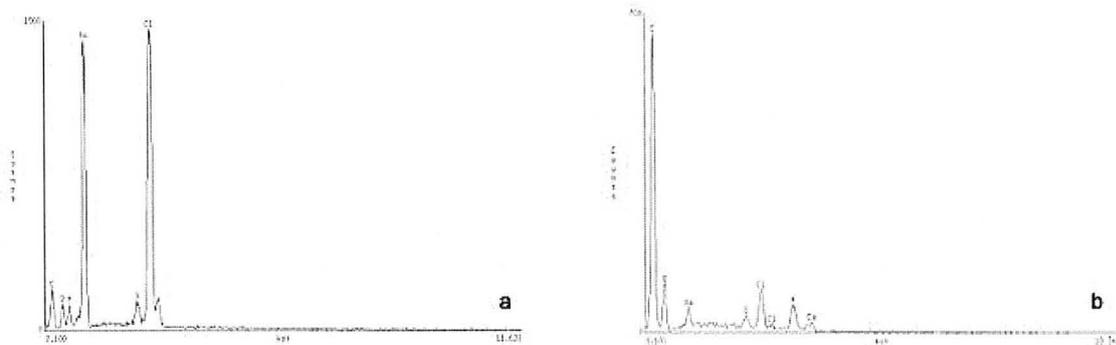


Figure III - 18 : Spectre MEB a) d'une particule de sel de sodium (halite) et b) d'une particule de carbone émises par l'incinérateur. La tension d'accélération est a) 20 KV et b) 15KV. En b) la présence de Na, Ca et K suggère la présence d'un feldspath.

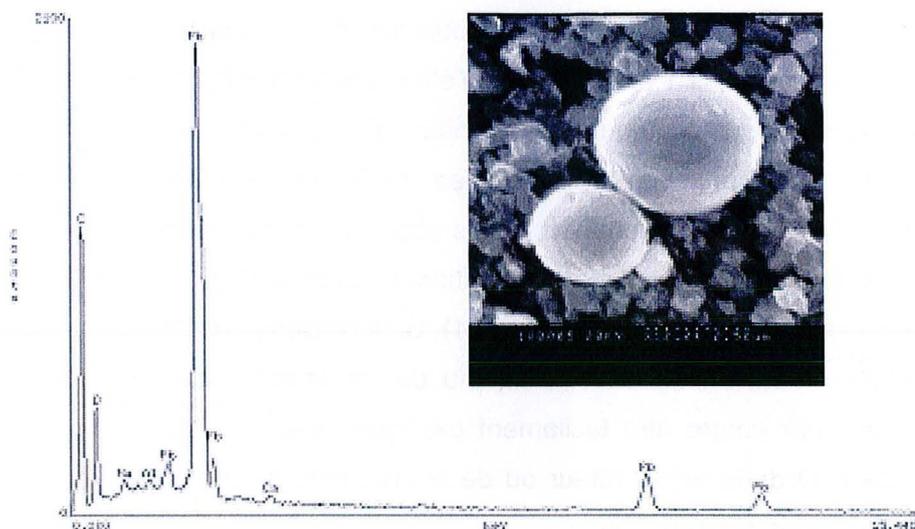


Figure III - 19 : Photo MEB en électrons secondaire et spectre associé d'une particule porteuse de Pb, émise par l'incinérateur. La tension d'accélération est 20 KV.

La spectroscopie RAMAN a révélé une forte présence de carbone mal organisé (bandes à 1300 et 1600 cm^{-1} , Figure III - 20a) sur l'ensemble du filtre. De plus, la calcite a clairement été identifiée (Figure III - 20a) et d'autres analyses ont parfois révélé la présence de sulfates de sodium et de calcium, mais aussi d'oxydes de fer (hématite) (Figure III - 20b) déjà identifiée par MEB dans ces émissions et par DRX dans les cendres.

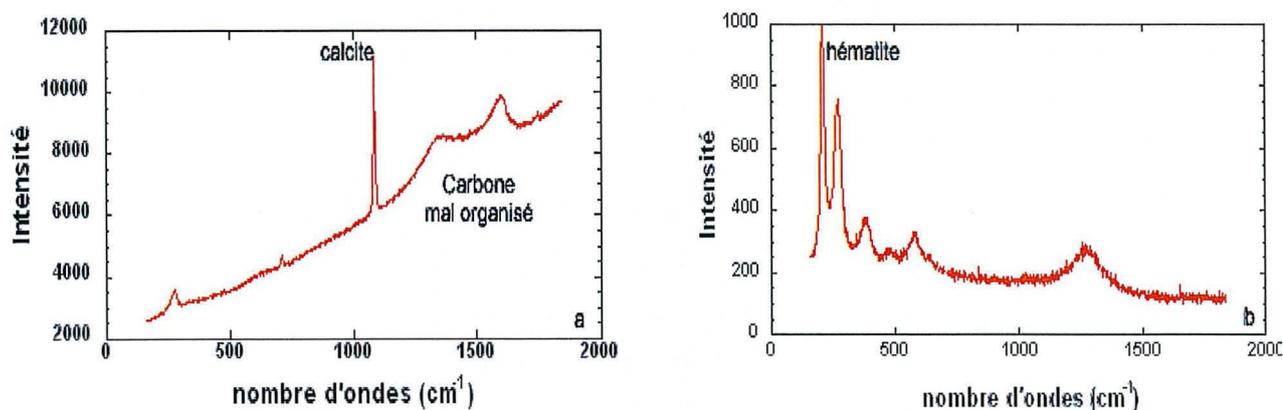


Figure III - 20 : Spectres Raman mettant en évidence a) de carbone mal organisé, de calcite et b) d'hématite.

Devant la finesse des phases particulières, la spectroscopie infrarouge a été testée mais son utilisation est ici rendue difficile par l'existence du filtre Téflon, porteur des particules. En effet, le filtre Téflon oblige à effectuer les analyses en mode réflexion ce qui contribue à l'obtention d'un signal bruité (Figure III - 21). Malgré cette limitation, les analyses des particules révèlent la présence de carbonates et de sulfates, confirmant celles obtenues en spectroscopie Raman. Ces analyses apportent toutefois une information supplémentaire qui est la présence d'eau dans certains agrégats (Figure III - 21). Si la présence de phase hydratée n'est pas particulièrement attendue compte tenu du traitement à sec des fumées, leur présence doit par contre être facilement expliquée soit par l'existence d'une forte pression de H_2O dans l'incinérateur ou de phénomène d'adsorption secondaire sur les particules après prélèvement..

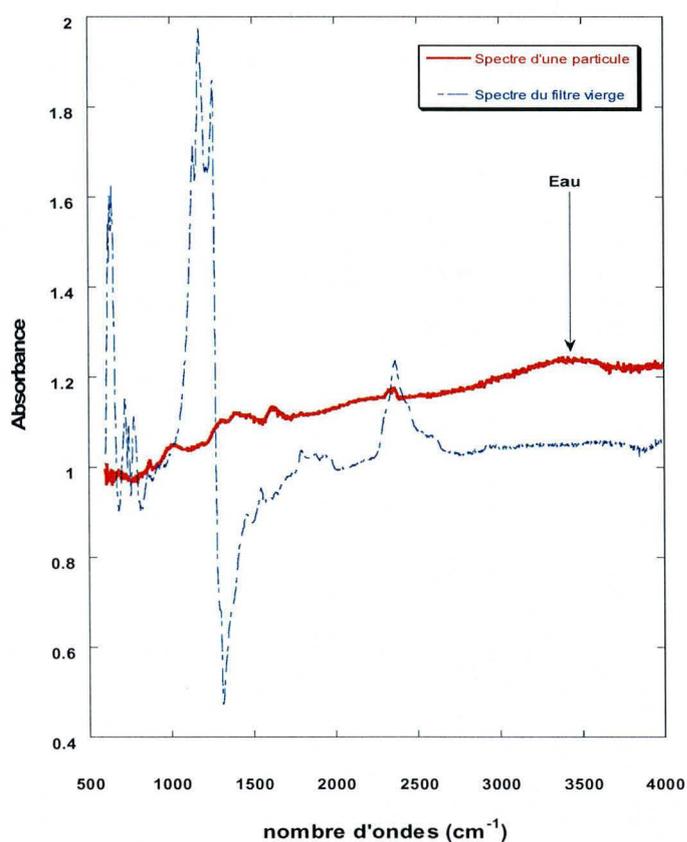


Figure III - 21 : Spectre obtenu par spectroscopie infrarouge sur une particule mettant en évidence la présence d'eau (trait plein) et sur filtre Téflon vierge (pointillés) servant de support aux prélèvements à la cheminée

2.5. A la recherche des phases porteuses des métaux lourds

L'étude minéralogique décrite précédemment et les travaux de la littérature ne permettent pas d'avoir accès aux phases porteuses des métaux lourds. Pour documenter la spéciation de ces phases, diverses techniques indirectes ont été utilisées.

La première consiste à s'intéresser à la mise en solution des métaux lourds. Pour cela, des expériences de lessivage sur 5 grammes de cendres volantes (25/07/03), agitées dans 250 ml d'eau distillée et maintenue à pH constant de 5 grâce à un titrimètre automatique (Figure III - 22) ont été réalisées. Le pH est maintenu légèrement acide par ajout d' HNO_3 pour compenser la basicité des cendres (pH = 11.8 atteint très rapidement après la mise en solution). Un tel pH de 5, prévenant la précipitation et / ou adsorption secondaire des métaux lourds, permet de mieux estimer la quantité de métaux lourds mis en solution (e.g. : LeForestier, 1996).

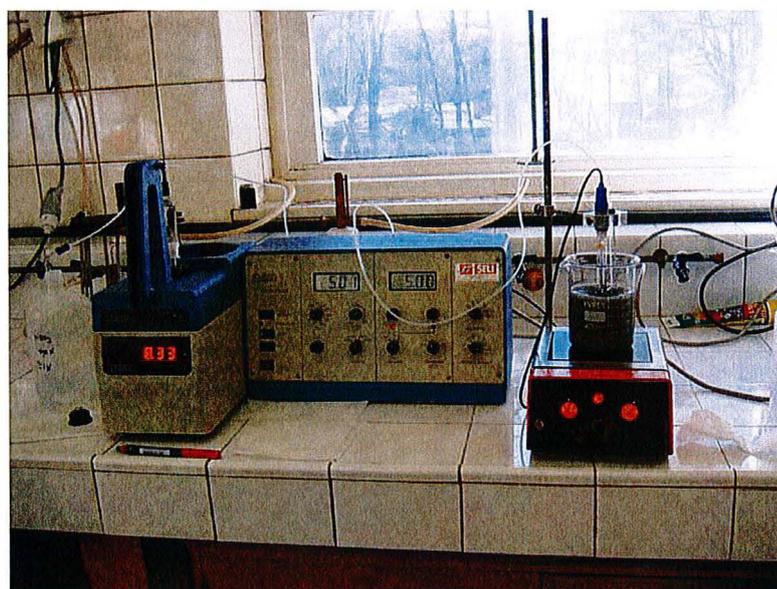


Figure III - 22 : Titrimètre automatique utilisé pour le maintien du pH constant durant les expériences de lessivage.

La Figure III - 23 montre l'évolution de la mise en solution du Ca, Na, K et du Cd, Pb et Zn en fonction du temps. Le K atteint le maximum de mise en solution dès la première heure et reste à ce maximum jusqu'à 24 heures de lessivage. Le Na montre un profil similaire à celui du K. Le Ca met également en évidence une solubilisation importante dès la première heure de lessivage. En revanche, sa mise en solution continue de s'accroître tout au long des 24 heures de lessivage. La cinétique de mise en solution du Ca est plus lente que celles du K et du Na. Ceci indique que le Ca se trouve porté par une (des) phase(s) moins soluble(s) que celles portant le Na et le K. Ceci est conforté avec les observations effectuées par DRX sur les cendres où le Ca est détecté sous plusieurs espèces différentes (calcite, anhydrite et gélénite) ayant des solubilités inférieures à celles des phases solubles porteuses de Na (NaCl et Na₂SO₄) et de K (KCl).

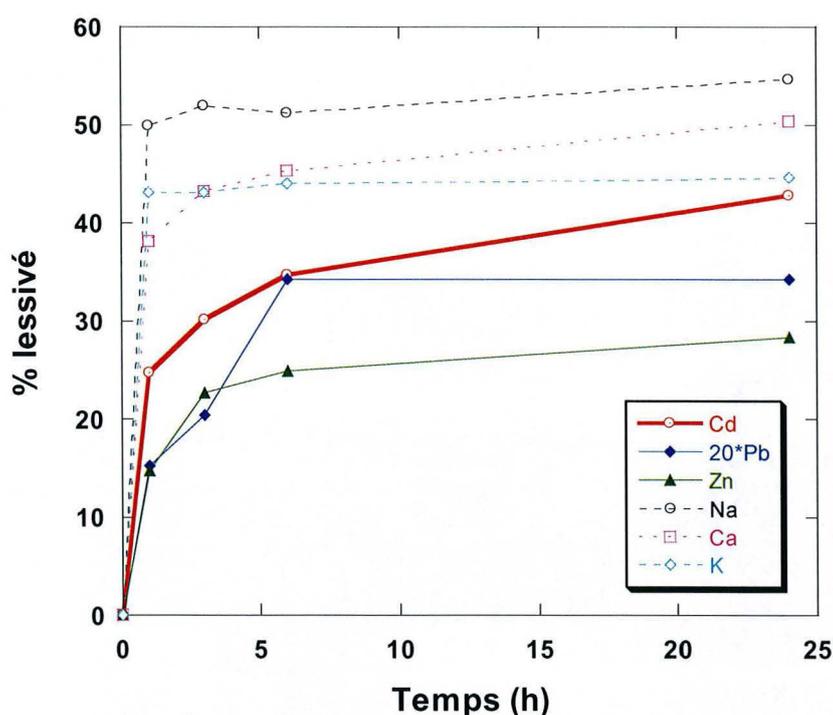


Figure III - 23 : Pourcentage de Ca, Na, K, Cd, Pb et Zn mis en solution entre 1 h et 24 h de lessivage à pH constant de 5 et en agitation permanente.

Les profils d'évolution du Cd, du Pb et du Zn sont similaires à celui du Ca, suggérant que ces métaux puissent être portés par différentes phases dont au moins

une possède une vitesse de mise en solution moins importante que celle des chlorures de sodium et potassium. En plus de montrer une évolution temporelle de mise en solution, les quantités dissoutes, exprimées en terme de pourcentage (Tableau III - 2) par rapport à la concentration de départ de la cendre (annexe 1) varient de moins de 1 % à plus de 43 % suivant les métaux, ce qui reste inférieur aux quantités dissoutes pour Na, K et Ca (plus de 40 %). Ceci indique que les métaux sont portés par des phases ayant des solubilités variables. Par exemple, le Pb montre moins de 2 % mis en solution après 24 heures de lessivage alors que plus de 40 % du Cd et près de 30 % du Zn sont lessivés (Tableau III - 2). Il faut noter également que le Na et le K ne sont que partiellement mis en solution (~50%) indiquant que ces éléments sont piégés dans des phases minérales moins solubles comme des feldspaths ou des verres (sphérules).

Tableau III - 2 : Pourcentage de quelques métaux mis en solution lors des expériences de lessivage à des temps différents. Ces expériences ont été réalisées sur des aliquotes différentes de l'échantillon prélevé le 25/07/03 (annexe 1).

	Temps de lessivage (h)			
	1	3	6	24
Cr	0.7	0.5	0.4	0.4
As	1.5	1.5	1.5	1.5
Cu	0.9	0.4	0.6	0.5
Pb	0.8	1.0	1.7	1.7
Cd	25	30	35	43
Zn	15	23	25	28

De façon à mieux cerner les phases porteuses des métaux lourds, une étude thermodynamique a été effectuée sur la nature des phases qui sont susceptibles de condenser au sein de l'incinérateur, au vues de la composition du gaz et des conditions imposées, et de la nature à sec du traitement des fumées.

Les calculs thermodynamiques ont été réalisés grâce à l'utilisation des logiciels COACH (COmputer Aided CHEmistry) et GEMINI (Gibbs Energy MINImizer) commercialisés par la société Thermodata©. COACH est un système de gestion de base de données des propriétés thermochimiques des éléments et des composés (mise à jour en 2000). GEMINI est un logiciel calculant l'état d'équilibre

thermochimique d'un système complexe par minimisation de l'énergie de Gibbs ou de son potentiel thermodynamique.

Pour tous les calculs, la composition initiale entrée dans le modèle (Tableau III - 3) est basée sur les conditions d'incinération de l'UVE de Metz (température, pression, composition chimique des cendres volantes). Ce modèle tient compte de l'injection d'air au niveau du four qui s'élève à $\sim 5000 \text{ Nm}_3 / T_{\text{OM}}$ représentant un excès d'air de 6 %. La pression est fixée à 0.9995 bars correspondant à la pression mesurée au niveau du four. Ce modèle suppose par ailleurs que la composition du gaz est celle des cendres volantes, ce qui est certainement qu'une grossière approximation de la réalité puisque bons nombres de phases de ces cendres sont identifiées comme résiduelles (certains silicates cristallisés notamment, les sphérules de verres etc...).

Tableau III - 3 : Composition molaire entrée dans GEMINI pour les calculs thermodynamiques

moles	C	H ₂	H ₂ O	O ₂	N ₂	Cl	S	F
	173.2	204	200	400	1588	1.69	0.85	0.03
moles	Al	Ca	K	Na	P	Si		
	1.49	7.49	0.89	0.49	0.14	2.63		
moles	Cd	Cu	Hg	Pb	Rb	Sb	Se	Zn
	0.000978	0.086	0.00013	0.0758	0.005	0.002	0.0002	0.329

Deux types de modélisation ont été réalisées. La première simulant la condensation du gaz dans des conditions d'équilibre sur une gamme de température allant de 1600 K à 400 K, avec un pas de température de 200 K, et la deuxième simulant une condensation fractionnée sur le même intervalle de température pour rendre compte des hétérogénéités thermiques de l'incinérateur. Le logiciel donne après calcul au pas choisi, l'état du système avec la nature des phases en présence solide, ou gazeuse et leur proportion relative (Voir tableau III-4).

Tableau III - 4 : Gaz et solides présents dans le système pour deux pas de calculs (1200 K et 400 K). Le pas de calcul à 1200 K représente un gaz peu fractionné par rapport au gaz de départ alors que celui à 400 K représente un gaz très fractionné par rapport au gaz de départ.

1200 K			1200 K			400 K			400 K		
GAZ	pression (atm)	moles	SUBSTANCE(S)	pression (atm)	moles	GAZ	pression (atm)	moles	SUBSTANCE(S)	pression (atm)	moles
N2(G)	0.695357	1587.89	CA2O4SI1(C)L	2.63	0.00355859	N2(G)	0.697884	1588	C1CA1O3(C)	6.46242	0.00624581
H2O1(G)	0.176854	403.855	CA1O4S1(C)	0.793549	0.00092034	H2O1(G)	0.177353	403.558	O2S1(C)	2.63	0.00152511
C1O2(G)	0.0758466	173.2	AL2CA1O4(C)	0.504075	0.00068205	C1O2(G)	0.0732768	166.738	CL1NA1(C)	0.49	0.00018943
O2(G)	0.0508104	115.572	O1ZN1(C)	0.327527	0.00012662	O2(G)	0.0509215	115.869	K2O3S1(C)	0.445	0.0005161
CL1K1(G)	0.000366706	0.837394	AL2CA3O6(S)	0.240791	0.00051198	CL4PB1(G)	3.33E-05	0.0758	AL2H2O4(S)D	0.416	0.00064329
CL1NA1(G)	0.000158673	0.362338	CU1O1(S)	0.0735821	2.84E-05	CL1H1(G)	2.30E-05	0.052439	CA1O4S1(C)	0.405	0.00046971
CL1H1(G)	0.000109375	0.249764	CA3O8P2(C)	0.0699999	0.0001759	CL2(G)	8.34E-06	0.0189883	CA1CL2(C)	0.399584	0.00023172
N1O1(G)	9.82E-05	0.224306				CL2HG1(G)	5.71E-08	0.00013	AL2O4ZN1(S)	0.329	0.00044516
NA2O4S1(G)	2.46E-05	0.0561107				F1H1(G)	1.48E-09	3.40E-06	CU1O1(S)	0.0858	3.32E-05
CL2PB1(G)	1.50E-05	0.0341741				N1O2(G)	1.28E-09	2.90E-06	CA3O8P2(C)	0.07	0.0001759
F1H1(G)	1.31E-05	0.0298537				H1N1O3(G)	1.65E-10	4.00E-07	CA1F2(C)	0.0129983	7.54E-06
CL2K2(G)	1.09E-05	0.0248326				AL1CL2O1(G)	6.37E-11	1.00E-07	CL1RB1(C)	0.005	1.93E-06
CL4PB1(G)	9.08E-06	0.0207386						F2SB1(C)	0.002	1.16E-06	
O1PB1(G)	7.88E-06	0.0179832						CD1CL2(C)	0.000978	5.67E-07	
CL1CU1(G)	4.99E-06	0.0114021						CU1O3SE1(S)	0.0001999	1.93E-07	
CL2NA2(G)	3.11E-06	0.0070958									
H1O1(G)	2.77E-06	0.0063329									
CL1RB1(G)	2.19E-06	0.0049996									
CL1PB1(G)	1.26E-06	0.002872									
H1K1O1(G)	1.20E-06	0.0027431									
N1O2(G)	7.88E-07	0.0017985									
CL2ZN1(G)	6.44E-07	0.001471									
H1NA1O1(G)	5.32E-07	0.0012138									
CD1CL2(G)	2.45E-07	0.0005598									
etc ...											
etc ...											

Dans la simulation de la condensation d'un gaz à l'équilibre, ces calculs montrent que suivant les éléments et la température, une ou plusieurs phases condensées sont prédites (Tableau III - 5). L'apparition d'oxydes et de sulfates est ainsi prédite dès les premiers pas de calculs à haute température alors que les chlorures n'apparaissent qu'à partir de 1000 K. En règle générale, ces calculs prédisent donc l'apparition des sulfates avant et / ou simultanément à l'apparition des chlorures (e.g. CaSO_4 vs CaCl_2 , ou Na_2SO_4 vs NaCl).

Tableau III - 5 : Principales phases condensées prédites lors du calcul thermodynamique à l'équilibre dans les conditions de l'UVE de Metz entre 1600 et 400 K.

	1600	1400	1200	1000	800	600	400
ZnO	*	*	*				
Ca ₂ SiO ₄		*	*	*	*		
CaSO ₄		*	*	*	*	*	*
CuO			*	*	*	*	*
Na ₂ SO ₄				*			
KCl				*			
NaCl				*	*	*	*
ZnAl ₂ O ₄				*	*	*	*
SbO				*	*		
CaCO ₃					*	*	*
CaF ₂					*	*	*
K ₂ SO ₃					*	*	*
RbCl					*	*	*
CaSiO ₃						*	
SbF ₂						*	*
CaCl ₂						*	*
CdCl ₂						*	*

Le Na, prédit seulement sous deux phases (NaCl et Na₂SO₄), commence sa condensation autour de 1000 K. Le NaCl représentant la phase stable à basse température, dans les conditions de l'incinérateur, est la phase majoritairement condensée, représentant plus de 90 % du Na condensé. Cette prédiction est en accord avec les phases réellement observées sur les spectres de diffraction des rayons X. Les résultats obtenus sur le Ca montre le carbonate de calcium (CaCO₃) et le sulfate de calcium (CaSO₄) comme phases condensées principales. Ces phases sont également observées par diffraction des rayons X, bien que le CaCO₃ observé dans les cendres puisse être hérité. Pour le Cd, le CdCl₂ est la seule phase condensée prédite par le modèle dans ces conditions et se forme à des températures inférieures à 800 K (Figure III - 24). Néanmoins, une autre étude (Verhault et al., 1996) met en évidence la condensation de CdSO₄ à la place de CdCl₂ dès que du S est introduit dans le système. Cependant, il peut être noté que cette étude ne prend pas en compte la présence de tous les éléments majeurs et surtout n'intègre pas le Ca. Une étude récente (Abanades et al., 2002) a déjà montré que dans un système complexe prenant en compte le Ca, le CdCl₂ est la phase

condensée prédite pour le Cd. L'explication de cette différence tient au fait que le S s'associant à haute température aux éléments majeurs (particulièrement Ca, Na) sera totalement consommé. Dans ces conditions, les métaux lourds pourront éventuellement former des complexes chlorés. A l'inverse, si S est en excès par rapport à ces éléments majeurs, les métaux condensés à plus basse température vont former des sulfates plutôt que des chlorures.

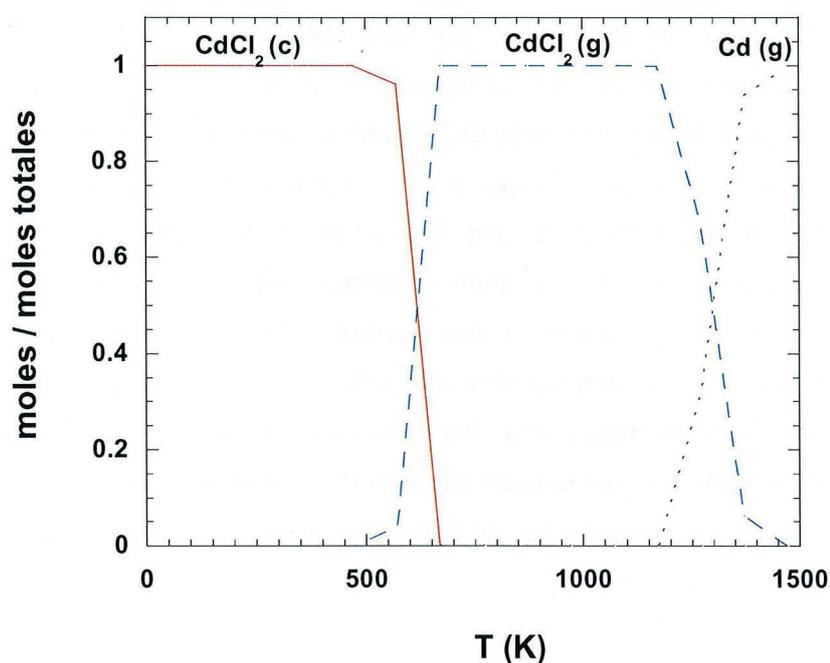


Figure III - 24 : Distribution des espèces du Cd lors de la condensation à l'équilibre en fonction de la température (K).

La condensation des phases est contrôlée par les pressions partielles des gaz. La diversité des espèces dans le cas d'un gaz peu fractionné par rapport à celui de départ (1200 K) est beaucoup plus importante que dans le cas d'un gaz très fractionné (Tableau III - 4). Dans les conditions à l'équilibre, les gaz principaux sont N₂, H₂O, CO₂ et O₂, indiquant une atmosphère oxydante. Les pressions partielles de ces 4 gaz principaux sont assez similaires allant de 0.7 atm pour le N₂ à 0.05 atm

pour le O_2 . Parmi les autres gaz présents en fin de condensation se trouve le Cl_2 et des gaz acides tels que HCl , HF et HNO_3 (le $PbCl_4$ est dû à un défaut de données dans la base du logiciel).

Compte tenu des perturbations dans l'incinérateur, il est possible que des phases condensées soient soustraites de la composition globale. Pour modéliser ceci, un autre type de calcul, en condensation fractionnée a été testé. Deux températures de départ de la phase gazeuse ont été testées, 1500 K et 1200 K allant, dans les deux cas, jusqu'à 500 K avec des pas de calcul de 50 K. Les calculs de chaque pas se font toujours à l'équilibre mais cette fois, le calcul du pas (n) reprend la composition du pas précédent (n-1). Les résultats (Tableau III - 6) indiquent des différences au niveau des espèces condensées entre les deux calculs. Si la température de départ du gaz pour la condensation est 1500 K, les phases principales sont des sulfates et des oxydes et il n'y a pas de condensation de chlorures. A l'inverse, si la température de départ du gaz est de 1200 K, les espèces majoritaires sont des chlorures et des oxydes, mais des sulfates sont également formés. La formation de ces sulfates et oxydes, ne couvre pas nécessairement la même gamme de température dans les deux cas. Par exemple, $CaSO_4$ se forme de 1400 à 1200 K quand le gaz originel est à 1500 K alors que sa formation est prédite entre 1200 et 1050 K quand le gaz de départ est à 1200 K (Tableau III - 6).

Tableau III - 6 : Espèces principales condensées en condensation fractionnée pour deux températures initiales du gaz (1500 et 1200 K). Le calcul de chaque pas n à pour composition de départ, le gaz du pas n-1.

Température initiale du gaz : 1500 K			Température initiale du gaz : 1200 K		
Espèces formées	Moles formées	T (K) de formation	Espèces formées	Moles formées	T (K) de formation
Ca ₃ Al ₂ O ₆ (C)	0.578237	1500 - 1450	CaAl ₂ O ₄ (C)	0.504076	1200 - 1150
Al ₂ S ₃ O ₁₂ (S)	0.000420247	650 - 550	Ca ₃ Al ₂ O ₆ (C)	0.240792	1200 - 1150
Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ (S)	0.0237632	1500 - 1500	ZnAl ₂ O ₄ (S)	0.000131446	1150 - 550
CaSO ₄ (C)	0.000131776	1400 - 1250	CaSO ₄ (C)	0.79355	1200 - 1050
Ca ₂ SiO ₄ (C)	2.63	1500 - 1500	Ca ₂ SiO ₄ (C)	2.63	1200 - 1200
Ca ₃ P ₂ O ₈ (C)	0.0699999	1500 - 1500	Ca ₃ P ₂ O ₈ (C)	0.0699998	1200 - 1200
CdSO ₄ (S)	0.000977895	800 - 650	CdCl ₂ (C)	0.000878401	600 - 550
CuO (S)	0.0650365	1100 - 850	CdSeO ₄ (S)	9.94E-05	550 - 500
CuSO ₄ (S)	9.52E-05	750 - 750	KCl (C)	0.883383	1000 - 600
Cu ₂ O (C)	0.00916828	1300 - 1250	NaCl (C)	0.383716	1000 - 650
Cu ₂ SO ₅ (S)	0.0012655	800 - 800	RbCl (C)	0.0049994	800 - 550
SbF ₂ (C)	4.64E-07	700 - 700	CuO (S)	0.0859995	1200 - 750
K ₂ SO ₃ (C)	0.000246483	900 - 900	K ₂ SO ₃ (C)	0.00330819	900 - 900
K ₂ SO ₄ (C)	0.444753	1250 - 950	Na ₂ SO ₄ (C)	0.0531415	1000 - 950
Na ₂ SO ₄ (C)	0.245	1100 - 700	ZnO (C)	0.328837	1200 - 600
ZnO (C)	0.322177	1500 - 1350	SbO (S)	0.00199959	1100 - 1000
SbO (S)	0.00199842	1100 - 750			
Rb ₂ SO ₄ (C)	0.00249954	900 - 700			
ZnSO ₄ (S)	0.00682257	850 - 650			

La condensation d'espèces différentes entre les deux cas est liée à l'évolution des proportions d'éléments majeurs vis à vis du S comme décrit précédemment. Pour un gaz initial à 1500 K, une grande partie du Ca est complexé par des phases de plus hautes températures (aluminates de Ca...). Suite à ces formations, le S va être en excès dans le système et consommer les éléments traces. Si le gaz initial possède une température plus basse, les espèces de plus haute température complexant le Ca, comme les aluminates ne vont pas se former. Le S a donc suffisamment d'éléments majeurs à consommer pour ne pas être en excès. Une fois le S épuisé, d'autres espèces comme les chlorures vont se former. Cette formation est toujours contrôlée par les pressions partielles des gaz (Tableau III - 7). Ces derniers mettent en évidence les pressions partielles importantes de N₂, H₂O, CO₂ et O₂ à une température de fin de condensation (500 K). La présence de HCl, HF, Cl₂, NO, NO₂ et HNO₃ est également mise en exergue.

Tableau III - 7 : Pression partielle des gaz à 500 K et nombre de moles dans le cas d'une condensation fractionnée débutant à 1200 K.

500 K		
GAZ	pression (atm)	moles
N2(G)	0.695837	1588
H2O1(G)	0.176996	403.931
C1O2(G)	0.0758935	173.2
O2(G)	0.0506785	115.656
CL1H1(G)	4.72E-05	0.107747
CL4PB1(G)	3.32E-05	0.0757996
F1H1(G)	1.31E-05	0.0299976
CL2(G)	1.08E-06	0.002468
CL2HG1(G)	5.69E-08	0.0001298
O2SE1(G)	2.79E-08	6.37E-05
N1O2(G)	8.87E-09	2.02E-05
O1SE1(G)	2.16E-09	4.90E-06
N1O1(G)	3.07E-10	7.00E-07
CL1H1O1(G)	2.33E-10	5.00E-07
AL1CL2O1(G)	8.94E-11	2.00E-07
CL2ZN1(G)	7.33E-11	2.00E-07
H1N1O3(G)	6.95E-11	2.00E-07

Les espèces condensées prédites par ce calcul de condensation fractionnée sont globalement similaires à celles prédites lors du calcul à l'équilibre. Les phases principales prédites pour les éléments majeurs (NaCl, KCl, CaSO₄, Na₂SO₄, CaCO₃) dans l'un ou l'autre des calculs ou dans les deux est en bon accord avec la minéralogie observée par DRX dans les cendres. De plus, ces phases de condensation sont relativement solubles et les phases porteuses du Ca sont moins solubles que celles porteuses du K et du Na, conformément à ce qui a été mis en évidence lors du lessivage des cendres. Cette similitude entre les observations et les calculs pour les éléments majeurs suggère que les phases calculées pour les éléments traces puissent être les phases réellement formées lors de la condensation. Par exemple, le Cd est prédit sous forme de CdSO₄ et / ou CdCl₂ ce qui est compatible avec les taux de lessivage du Cd (40 %) dans les Cendres. En revanche, le Zn est prédit sous forme de ZnAl₂O₄ et / ou ZnO, phases toutes deux peu solubles voir insolubles alors que près de 30 % de cet élément est lessivé suggérant que des phases plus solubles non prédites existent. Des phases solubles du Zn (ZnCl₂, ZnCO₃) ont déjà été identifiées dans des cendres d'incinération d'autres études (LeForestier et Libourel, 1998; Struis et al., 2004).

Les prédictions des phases gazeuses principales dans les deux types de calcul (à l'équilibre et en condensation fractionnée) sont très similaires. Ces espèces gazeuses sont N_2 , H_2O , CO_2 et O_2 et ont des pressions partielles très proches (du même ordre de grandeur) dans les deux types de calcul. Les autres gaz contrôlant la formation des espèces condensées sont assez similaires (HCl , HF , HNO_3 , Cl_2) avec des pressions partielles du même ordre de grandeur excepté pour le HF qui montre une pression partielle plus élevée de 5 ordres de grandeur lors de la condensation fractionnée. Parmi ces gaz prédits en fin de condensation, certains comme le HCl ou les NO_x sont mesurés en continu à l'émission de la cheminée de l'UVE (Figure III - 25), attestant de leur présence. En revanche, le SO_2 n'est pas prédit dans le calcul alors qu'il est également mesuré à la cheminée de l'UVE (1.75 mg/Nm^3 en moyenne sur l'année).

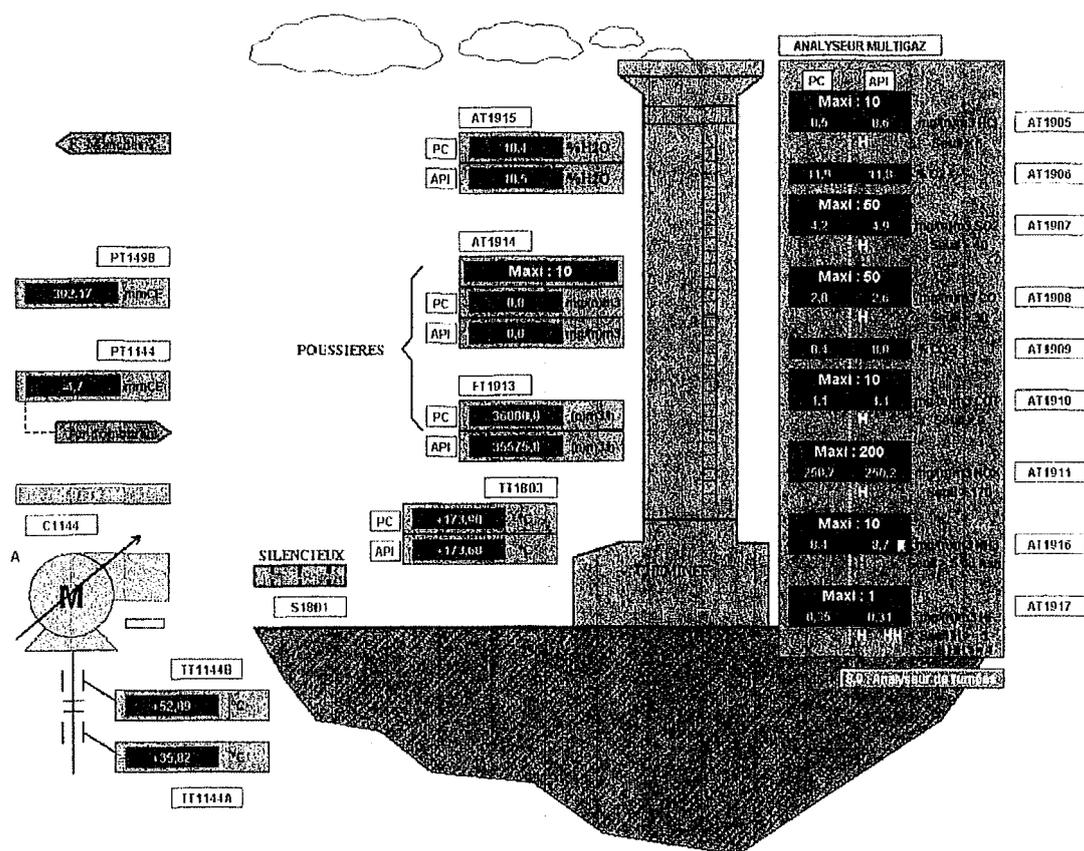


Figure III - 25 : Vue de la cheminée de l'UVE avec visualisation des différents paramètres mesurés en continu. Parmi eux, la quantité de poussières et les émissions gazeuses.

La présence de SO_2 à l'émission de la cheminée indique que la condensation au sein de l'incinérateur n'est pas complète comme celle simulée par le calcul. Ceci peut être expliqué par les perturbations au sein de l'incinérateur (gradient thermique, vitesse de déplacement...) que le calcul ne prend pas en compte. En effet, les calculs de condensation à l'équilibre et de condensation fractionnée représentent des cas extrêmes idéaux de ce qui pourrait se passer dans l'incinérateur mais ne prennent pas en compte les aspects cinétiques entraînant la formation hors équilibre de certaines phases. Une condensation hors équilibre permet également d'expliquer la formation de phases non prédites. Dans l'optique d'une meilleure prédiction des phases condensées, un modèle plus performant pour rendre compte des modèles d'activités devrait être développé.

3. La composition chimique des effluents

3.1. La composition chimique des cendres volantes

Des analyses de la composition des cendres volantes ont été effectuées sur 8 échantillons de cendres totales pour lesquelles les concentrations moyennes des éléments majeurs et de certains éléments traces polluants sont reportées dans le Tableau III - 8. La totalité des analyses étant disponible en annexe 1.

Compte tenu de l'échantillonnage et de la faible hétérogénéité des concentrations (reflété par l'écart type), les variations de composition chimique moyennes des ordures ménagères à l'échelle annuelle, mensuelle ou quotidienne peuvent être considérées comme étant du même ordre de grandeur.

Les éléments principaux constituant ces cendres volantes sont le CaO variant de 26.8% poids à 31.1 % poids, le SiO_2 variant de 18.3 % poids à 25.9 % poids et l' Al_2O_3 variant de 10.4 % poids à 12.7 % poids. Le CO_2 (total) varie de 5.32 % poids à 7.64 % poids et le Cl entre 4.92 % poids et 5.93 % poids. Les autres éléments ont des teneurs moyennes plus faibles variant de 0.1 % poids pour le MnO (entre 0.1 et 0.2 % poids) à 3 % poids pour K_2O (2.6 à 4.8 % poids), Na_2O (2.6 à 4.8 % poids),

MgO (1.9 à 3.1 % poids) et S (2.4 à 4.73 % poids). Parmi les éléments à l'état de trace habituellement, le Zn se retrouve à des concentrations de 1 % poids (0.75 à 1.35 % poids) dans ces cendres. Les autres éléments traces, potentiellement polluant, ont des concentrations variant de 0.3 µg/g pour le Hg à près de 3000 µg/g pour le Pb (1090 à 7290 µg/g) et 90 µg/g pour le Cd (50 - 150 µg/g) (Tableau III - 8). Les cendres volantes peuvent donc être définies comme des matériaux aluminosilicatés calciques chlorés riches en métaux.

Tableau III - 8 : Composition chimique des cendres volantes de l'UVE de Metz. Des analyses de cendres de dépoussiérage de 1993 sur d'autres usines (Le Forestier et Libourel, 1998) sont également reportées.

	Cendres volantes Metz (n=8)		CEL (n=18)*	
	moyenne	écart type	moyenne	écart type
SiO ₂ (pds %)	22.9	2.5	28.3	0.7
Al ₂ O ₃ (pds %)	11.6	0.7	17.6	0.6
Fe ₂ O ₃ (pds %)	2.21	0.46	1.73	0.17
MnO (pds %)	0.12	0.03	0.11	0.02
MgO (pds %)	2.74	0.45	3.01	0.09
CaO (pds %)	30	2	24	1
Na ₂ O (pds %)	3.30	0.75	3.32	0.39
K ₂ O (pds %)	3.15	0.77	3.33	0.45
TiO ₂ (pds %)	2.00	0.14	1.78	0.06
P ₂ O ₅ (pds %)	1.19	0.15	1.42	0.04
Cl (pds %)	5.47	0.32	6.86	0.8
F (pds %)	0.21	0.03	0.23	0.03
S (pds %)	3.05	0.79	1.25	0.16
CO ₂ (pds %)	6.43	1.00	9.37	0.58
As (µg/g)	33	28	28	16
Ba (µg/g)	1684	377	1489	145
Cd (µg/g)	89	32	162	53
Co (µg/g)	23	6	28	22
Cr (µg/g)	492	74	556	146
Cu (µg/g)	574	111	741	177
Ni (µg/g)	76	14	96	45
Pb (µg/g)	2678	2115	2554	822
Sn (µg/g)	687	265	847	246
Zn (µg/g)	10785	2121	7253	1610
Hg (µg/g)	0.32	0.11	18.25	6

* LeForestier and Libourel (1998)

En comparant des matériaux aux teneurs de la croûte continentale supérieure (Taylor et McLennan, 1995), l'origine naturelle ou anthropique des éléments peut être aisément appréhendé. Les cendres ainsi normalisées aux teneurs naturelles (Figure III - 26) indiquent qu'environ la moitié des éléments sont enrichis dans les cendres.

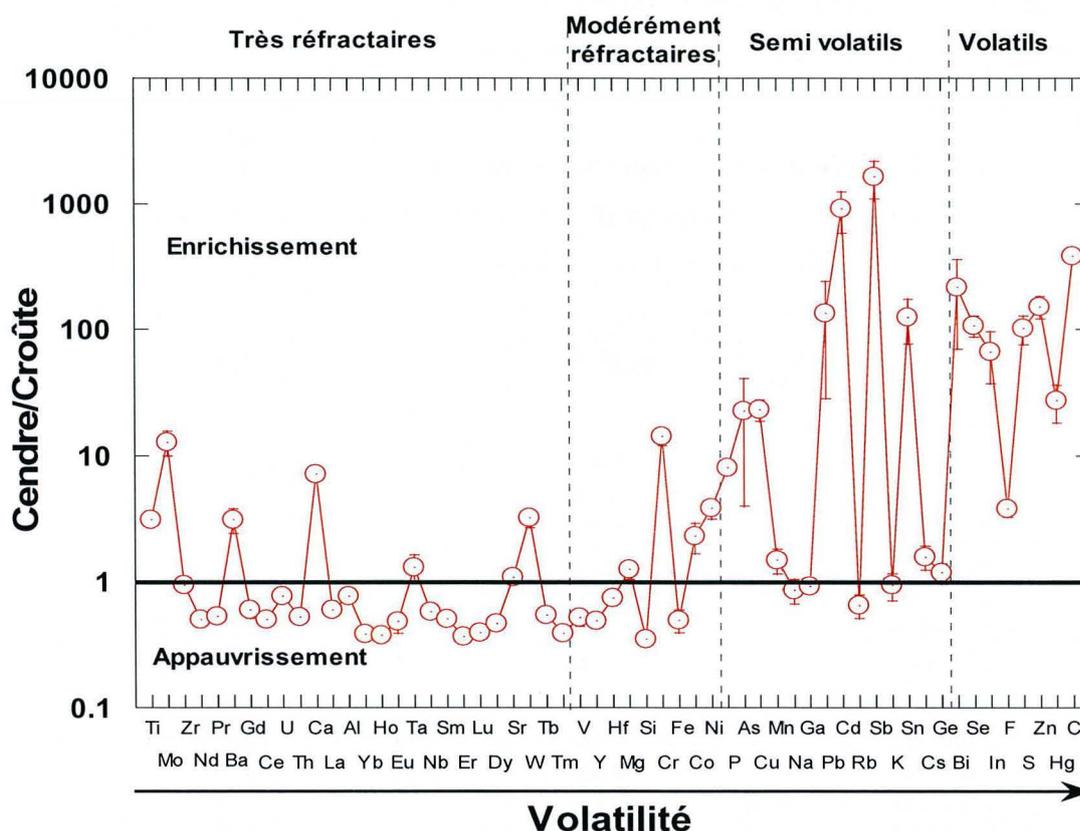


Figure III - 26 : Comparaison de la teneur élémentaire de la moyenne des cendres volantes avec les teneurs moyennes de la croûte continentale supérieure (Taylor et McLennan, 1995) en fonction de la volatilité des éléments. Les rapports supérieurs à 1 indique un enrichissement dans les cendres volantes.

Si les éléments sont classés depuis les éléments réfractaires vers les éléments volatils (Allègre et al., 2001), il est possible de montrer une nette tendance à l'enrichissement avec la volatilité, même si les éléments les plus volatils (Hg et Cl), ne sont pas ceux qui présentent les rapports les plus élevés. Les éléments réfractaires montrent un rapport légèrement inférieur à 1 signifiant qu'ils ont également une origine naturelle, mais qu'une dilution (matière organique par

exemple). Le fort enrichissement du Mo peut être noté, indiquant une probable origine anthropique et / ou que le Mo ne se trouve pas sous forme métal (très réfractaires) mais plus probablement sous forme d'oxydes plus volatils (par ex. MoO_3). A l'inverse les éléments volatils délivrent des rapports de normalisation pouvant atteindre 1000 soit 3 ordres de grandeur plus élevés que les teneurs naturelles. Cette comparaison met ainsi clairement en évidence le processus de concentration des éléments dans les cendres par le biais de l'incinération.

La comparaison de ces cendres volantes avec les cendres d'électro-filtration (CEL) prélevées dans d'autres incinérateurs (LeForestier et Libourel, 1998) (Figure III - 27, Tableau III - 8) montre globalement le même type de comportement.

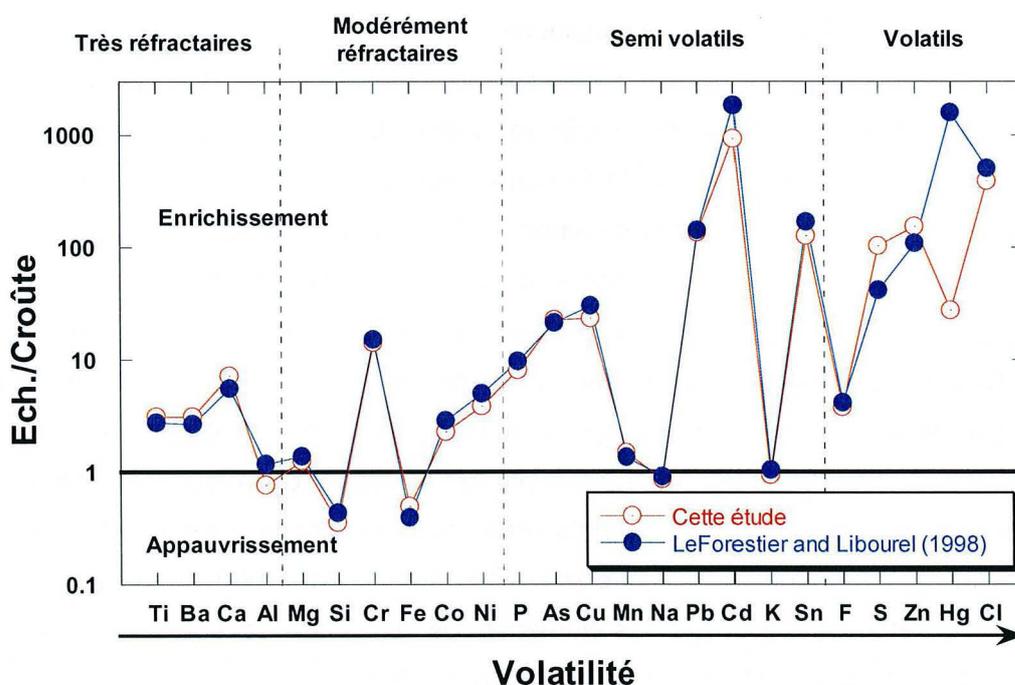


Figure III - 27 : Comparaison de la teneur élémentaire moyenne des cendres volantes avec la moyenne obtenue sur des cendres d'électrofiltration prélevées dans d'autres incinérateurs (LeForestier et Libourel, 1998).

Si l'on compare les deux études, il semblerait qu'en une dizaine d'années, la composition chimique en éléments majeurs et en traces dans les cendres volantes est restée relativement constante à $\pm 20\%$. Néanmoins, certains éléments ont

enregistré des variations importantes comme le S et le Zn qui sont en nette augmentation (150 % et 50 % respectivement) alors que l'Al, le Cd et le Hg ont très fortement diminué (diminution respective de 35 %, 45 % et 98 %).

3.2. La composition chimique des REFIOM

Les REFIOM prélevés dans l'UVE de Metz sont de deux types, l'un issu du filtre à manche au coke de lignite (CL) et l'autre issus du filtre à manche au bicarbonate de sodium (Bi) (Figure I - 5). Ces derniers enregistrant en moyenne moins de 1% d'impuretés sur l'année, seuls les REFIOM issus de la filtration avec ajout de coke de lignite seront ici considérés.

Outre le carbone qui est le constituant principal de ces REFIOM (CO_2 total ~40 %), le CaO, le SiO_2 et le Cl sont les éléments ayant les plus fortes teneurs (18 % poids, pour CaO et Cl et 11 % poids pour SiO_2 , Tableau III - 9). Les autres éléments majeurs ont des teneurs variant de 0.1 % pour le MnO à 9 % pour K_2O et Na_2O . Le Zn est l'élément en trace le plus concentré puisqu'il représente en moyenne 2.7 % du poids total. D'autres éléments, tels que le Pb et le Sn, présentent des teneurs non négligeables approchant respectivement 1% poids et 0.3 % poids. En reprenant le même type de diagramme que précédemment (Figure III - 28), un profil montrant un enrichissement croissant avec le degré de volatilité des éléments est à nouveau observé. Les éléments réfractaires montre un rapport inférieur à 1 alors que les éléments volatils atteignent des rapports de 1000 et presque 10000 pour le Cd et le Sb. Cette fois, les éléments très volatils possèdent des rapports de l'ordre de 1000 pour le Cl et près de 10000 pour le Hg.

Tableau III - 9 : Composition chimique des REFION de l'UVE de Metz pour certains éléments. Des analyses de gâteaux de filtration de 1993 sur une autre usine (Le Forestier et Libourel, 1998) sont également reportées.

	REFION CL (n=3)		Gâteaux de filtration (n= 19)*	
	moyenne	écart type	moyenne	écart type
SiO ₂ (pds %)	10.8	2.3	15.29	3.58
Al ₂ O ₃ (pds %)	6.0	1.6	7.35	2.73
Fe ₂ O ₃ (pds %)	0.5	0.4	2.50	0.55
MnO (pds %)	0.1	0.0	0.09	0.03
MgO (pds %)	1.7	0.2	6.47	1.04
CaO (pds %)	18.2	2.9	23.34	2.19
Na ₂ O (pds %)	8.7	3.1	0.17	0.07
K ₂ O (pds %)	8.8	2.7	0.27	0.12
TiO ₂ (pds %)	1.0	0.2	0.61	0.22
P ₂ O ₅ (pds %)	0.9	0.2	0.72	0.17
Cl (pds %)	17.65	4.80	10.14	1.65
F (pds %)	0.31	0.07	2.28	0.51
S (pds %)	2.69	0.21	3.11	1.01
CO ₂ (pds %)	41.53	15.28	10.03	2.46
As (µg/g)	61	6	45	7
Ba (µg/g)	730	101	162	101
Cd (µg/g)	420	198	430.5	207
Co (µg/g)	12	2	9	5
Cr (µg/g)	357	81	293	152
Cu (µg/g)	1036	350	1350	656
Ni (µg/g)	45	7	72	38
Pb (µg/g)	7797	2432	7295	3506
Sn (µg/g)	2610	889	2099	975
Zn (µg/g)	27133	8692	14993	7990
Hg (µg/g)	54	2	912	452

* LeForestier and Libourel (1998)

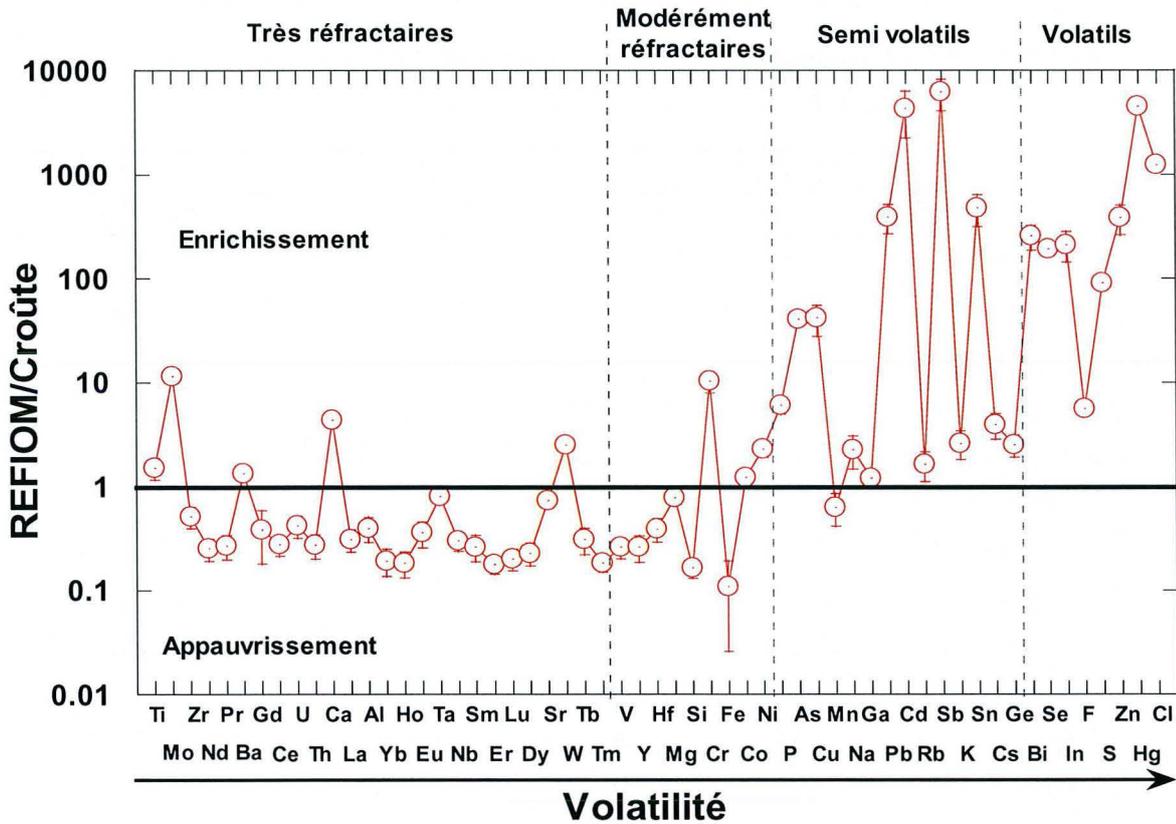


Figure III - 28 : Comparaison de la teneur élémentaire des REFION avec les teneurs moyennes de la croûte continentale supérieure (Taylor et McLennan, 1995). Les rapports supérieurs à 1 indiquent un enrichissement dans les REFION.

La comparaison des REFION avec les cendres (Figure III - 29) montre également un profil d'augmentation de l'enrichissement en fonction de la volatilité des éléments. Les éléments réfractaires sont appauvris dans le REFION par rapport à la cendre. Cet appauvrissement témoigne de la dilution des éléments par le coke de lignite. A l'inverse, la concentration d'un facteur 5 de certains éléments dans le REFION, malgré la dilution, atteste de leur caractère volatil et montre un extrême pour le Hg, atteignant une concentration presque 200 fois plus importante.

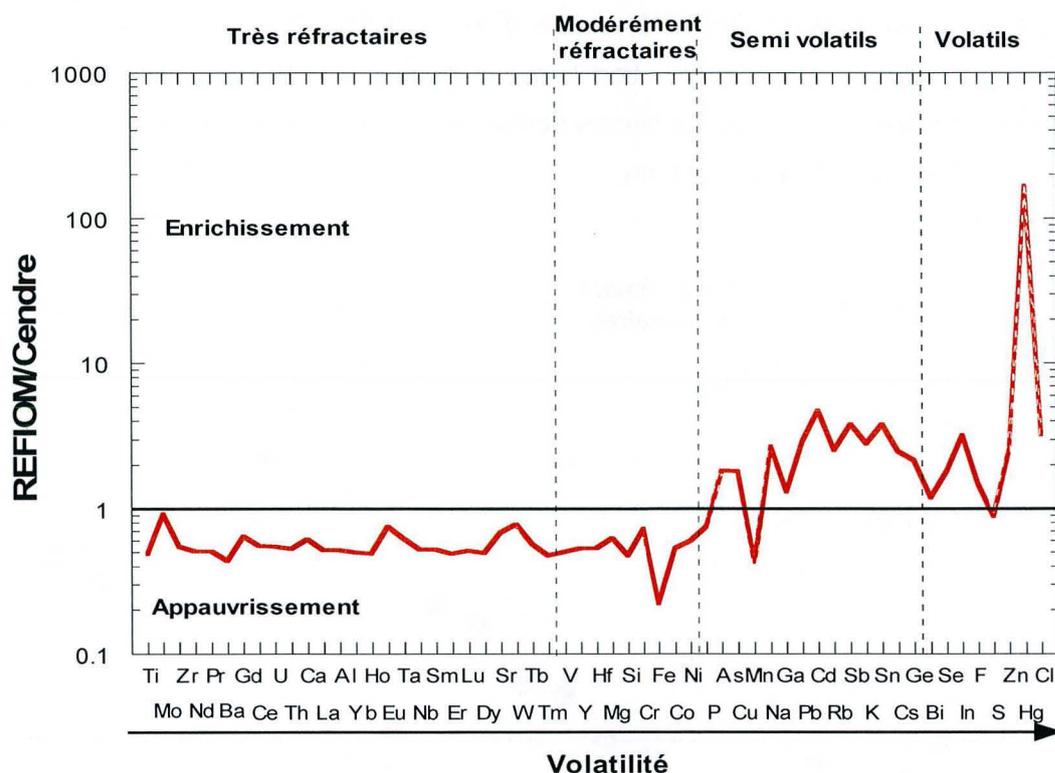


Figure III - 29 : Comparaison de la teneur élémentaire des REFION avec la teneur moyenne des cendres. Les rapports supérieurs à 1 indiquent un enrichissement dans les REFION.

La concentration mesurée dans les REFION peut être comparée à celles des gâteaux de filtration sur un autre incinérateur (LeForestier et Libourel, 1998) (Figure III - 30, Tableau III - 9). Le problème de facteur de dilution entre ces deux types de matériaux peut se poser mais au vu de la similitude des éléments réfractaires, la dilution semble équivalente pour les deux matériaux. Cette comparaison montre globalement peu de variation entre les REFION et les gâteaux de filtration comme déjà observé entre les différentes cendres. Ceci suggérant que globalement la composition chimique des ordures ménagères n'a pas beaucoup évolué au cours de 10 dernières années, comme signalé par Carignan et al. (sous presse). Cependant, il peut être noté la différence de plus d'un ordre de grandeur pour le Na et le K, plus enrichis dans les REFION. Cette différence semble être liée à la différence de traitement des fumées, l'absence d'eau dans celui de Metz ne permet pas de mettre en solution les sels. Une autre différence peut être observée au niveau

du Hg, appauvri dans les REFIOM de plus d'un ordre de grandeur par rapport aux gâteaux de filtration. Cette diminution laisse à penser que la suppression de cet élément dans les piles et accumulateurs depuis quelques années est efficace et / ou que la politique de tri fonctionne bien.

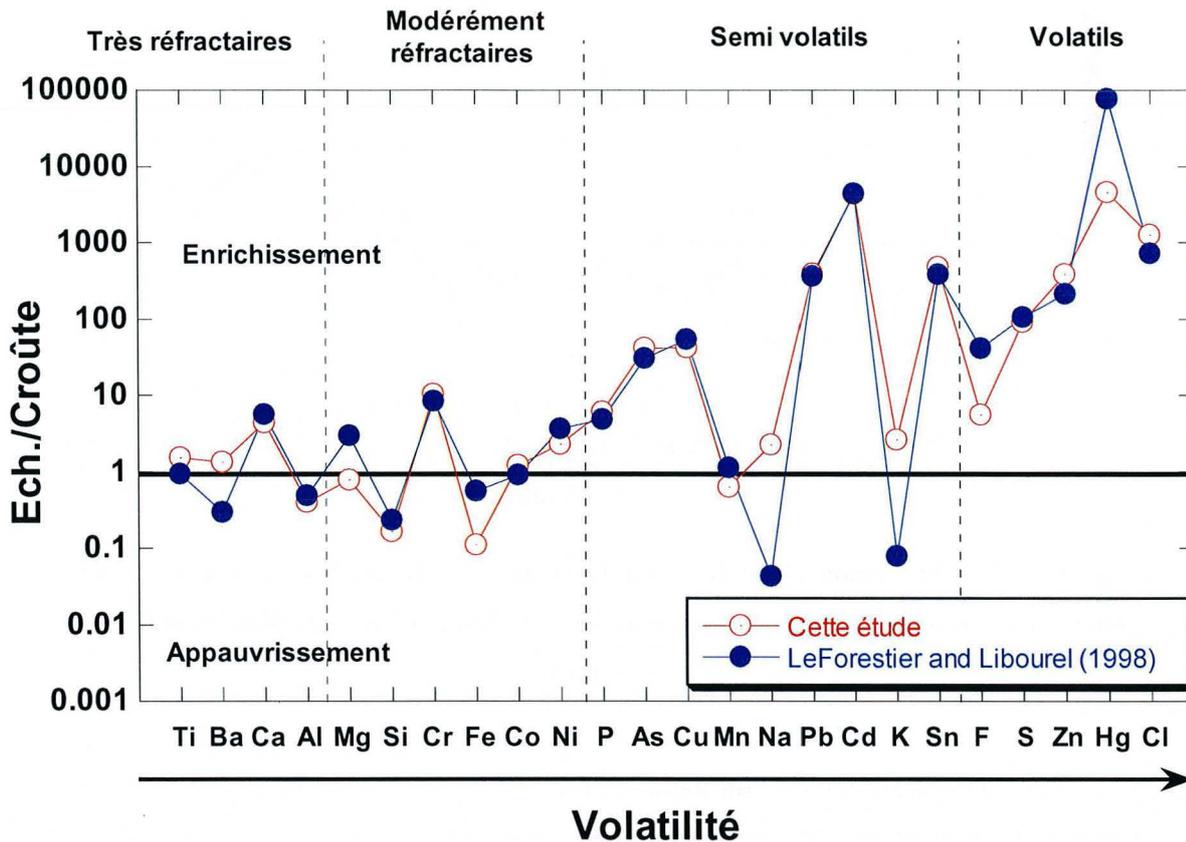


Figure III - 30 : Comparaison des REFIOM de ce travail avec les gâteaux de filtration d'une autre étude (Le Forestier et Libourel, 1998).

3.3. La composition chimique des MIOM

Le Tableau III - 10 donne les concentrations des éléments majeurs et de quelques éléments traces mesurées dans les MIOM. Le constituant majoritaire des MIOM est le SiO₂ variant de 44 % poids à 47 % poids suivi du CaO entre 15 % poids

et 20 % poids puis de Fe_2O_3 variant entre 8 % poids et 13 % poids. L' Al_2O_3 constitue entre 8 % poids et 10 % poids, le Na_2O compte pour 5 à 6 % poids tandis que K_2O est relativement homogène autour de 1 % poids. Le P_2O_5 varie entre 0.8 et 1.2 % poids alors que le TiO_2 oscille entre 0.7 et 0.8 % poids. Enfin le MnO reste très faible avec des concentrations comprises entre 0.1 et 0.2 % poids. Le S, le F et le Cl représentant également de faibles proportions dans les MIOM puisqu'ils varient entre 0.2 et 0.3 % poids pour le S et le Cl et autour de 0.05 % poids pour le F. Dans ces matériaux, du carbone exprimé sous forme de CO_2 est également mesuré variant entre 4 et 7 % poids. Les concentrations obtenues sur les éléments majeurs dans les MIOM indiquent que ces effluents sont de nature aluminosilicaté calcique et riche en fer. Une telle composition en éléments majeurs est similaire à celle déjà observée pour le même type d'effluent (Tableau III - 10) dans d'autres études (Bäverman et al., 1997; Blaison, 1996; Delville, 2003; Freyssinet et al., 1998; Paris et al., 1994).

Les éléments en traces se retrouvent dans les MIOM en concentrations très variables de moins de 50 ng/g pour le Hg à plus de 3000 $\mu\text{g/g}$ pour le Cu et le Zn. Le Zn varie entre 2700 et 3700 $\mu\text{g/g}$ et est en moyenne l'élément en trace le plus abondant. Le Cu lui possède une amplitude de variation plus importante, entre 2000 et 4000 $\mu\text{g/g}$, mais sa concentration moyenne peut atteindre celle du Zn. La forte concentration de Pb peut également être notée, variant entre 1000 et 2000 $\mu\text{g/g}$, tout comme celle du Ba. Le Cr, le Sn et le Zr se trouvent aussi à des concentrations élevées puisque le Cr varie entre 500 et 700 $\mu\text{g/g}$, le Sn entre 200 et 300 $\mu\text{g/g}$ et le Zr entre 150 et 200 $\mu\text{g/g}$. La distribution des éléments observée dans les MIOM montre une relation avec le degré de volatilité des éléments. Bien qu'ayant des concentrations plus faibles que dans les cendres ou les REFIOM, de nombreux éléments restent enrichis dans les MIOM par rapport à la croûte continentale supérieure moyenne (Figure III - 31). Le Cd par exemple ne possède plus que des teneurs de l'ordre de 3 $\mu\text{g/g}$ mais représente encore une concentration 300 fois plus importante que dans la croûte continentale supérieure moyenne.

Tableau III - 10 : Composition chimique des MIOM de Metz en éléments majeurs et en certains éléments traces pouvant être comparés. Des valeurs issues de la littérature sur différents incinérateurs avec des traitements d'OM différents, sont également reportées.

	Cette étude		Delville 1999	Blaison 1996	Bäverman et al. 1997	Freyssinet et al. 1998	Paris et al., 1994
	moyenne (n=6)	écart type					
SiO ₂ (pds %)	46.16	1.09	50.53	51.43	44.72	54	45
Al ₂ O ₃ (pds %)	8.98	0.66	10.61	8.99	10.77	7.3	15
Fe ₂ O ₃ (pds %)	10.78	1.57	7.65	6.12	15.59	0.45	12
MnO (pds %)	0.14	0.03	0.12	0.08	0.18	0.11	-
MgO (pds %)	2.62	0.21	2.39	2.75	1.82	2.35	2
CaO (pds %)	16.97	1.85	15.23	14.97	12.32	16.6	10
Na ₂ O (pds %)	5.69	0.28	6.07	6.66	3.5	5.6	5
K ₂ O (pds %)	1.06	0.04	1.35	1.01	1.69	0.85	1
TiO ₂ (pds %)	0.76	0.06	0.56	0.59	1.04	0.65	-
P ₂ O ₅ (pds %)	1.00	0.15	1.34	1.19	1.03	0.95	-
S (pds %)	0.22	0.03	1.07	0.86	-	<0.1	-
Cl (pds %)	0.29	0.04	0.66	-	-	0.28	-
F (pds %)	0.05	0.00	-	-	-	0.15	-
CO ₂ (pds %)	5.37	1.13	-	-	-	-	-
As (µg/g)	17.91	2.86	4.6	9.82	16	31.7	-
Ba (µg/g)	1.48	0.13	-	-	1.8	-	-
Cd (µg/g)	2.94	1.03	2.7	-	5.8	3.7	-
Co (µg/g)	17.47	3.11	-	22.9	19.1	-	-
Cr (µg/g)	621	79	380	672	270	531	-
Cu (µg/g)	2630	755	2962	6605	340	1492	-
Ni (µg/g)	107	13	64.9	86	140	98.5	-
Pb (µg/g)	1661	349	1597	1075	740	1855	-
Sn (µg/g)	247	49	-	313	130	193	-
Zn (µg/g)	3158	345	3456	1843	3100	1722	-
Hg (ng/g)	< 50	-	-	-	-	-	-

La différence de comportement des éléments entre les MIOM et les cendres et REFIOM peut être appréhendée en normalisant la composition des cendres et des REFIOM à celles des MIOM (Figure III - 32). En effet, le rapport de normalisation des cendres sur les MIOM est proche de 1 pour les éléments à caractère réfractaire, celui des REFIOM est inférieur à cause de la dilution évoquée précédemment. De plus, le rapport dans les cendres est systématiquement supérieur à celui des REFIOM, ce qui est conforme au caractère réfractaire de ces éléments. A l'inverse, le rapport de normalisation est supérieur à 1 pour la majorité des éléments ayant un caractère volatil avec une tendance à l'augmentation conjointement à l'augmentation du caractère volatil de l'élément. De plus, le rapport est plus important dans les REFIOM que dans les cendres volantes, renforçant la relation à la volatilité des

éléments. Parmi ces éléments à caractère volatils, la plupart montrent une concentration supérieure d'un ordre de grandeur dans les cendres et les REFIOM par rapport au MIOM, atteignant 2 voir 3 ordres de grandeur pour le Cl et le Hg respectivement.

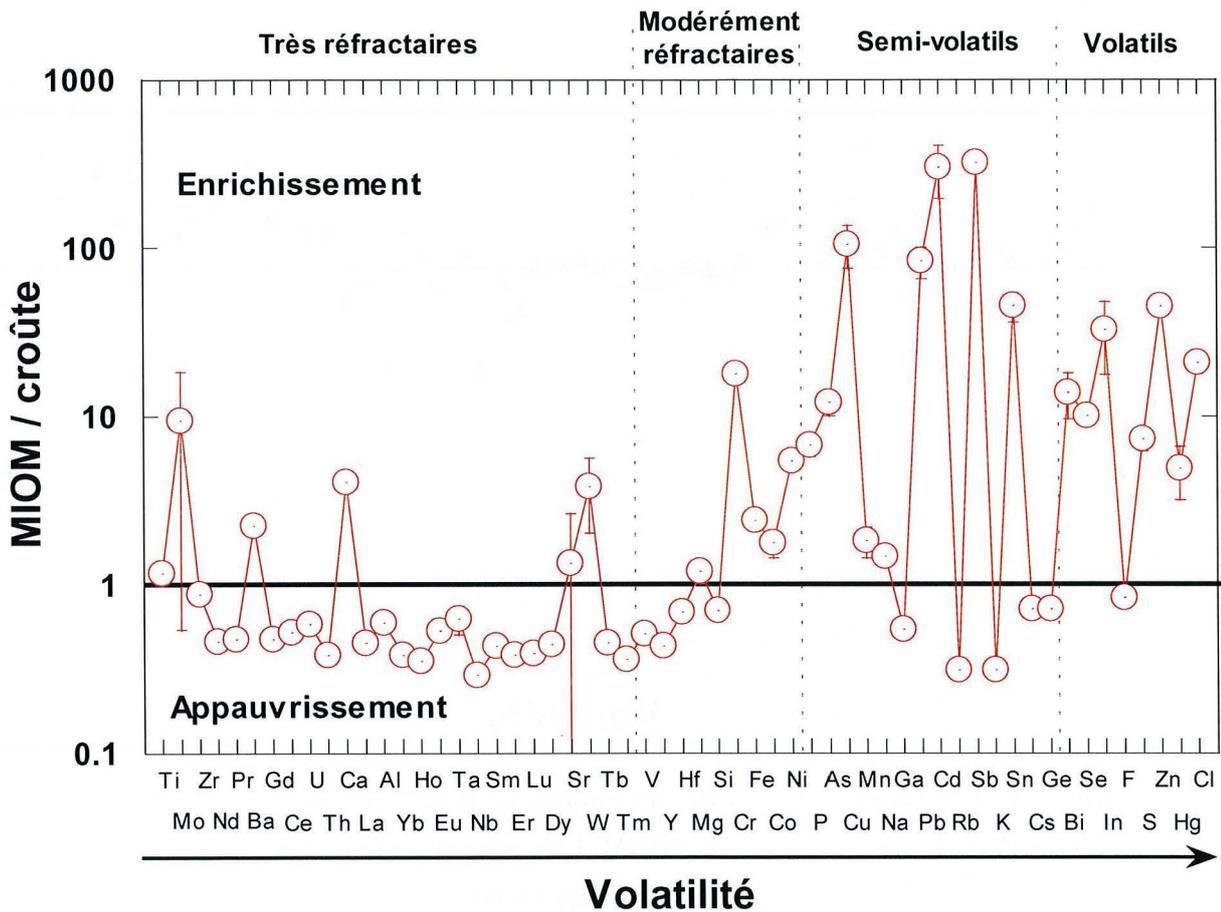


Figure III - 31 : Composition chimique moyenne des MIOM de Metz normalisée à la croûte continentale supérieure moyenne. Un rapport supérieur à 1 indique un enrichissement dans les MIOM par rapport à la croûte continentale.

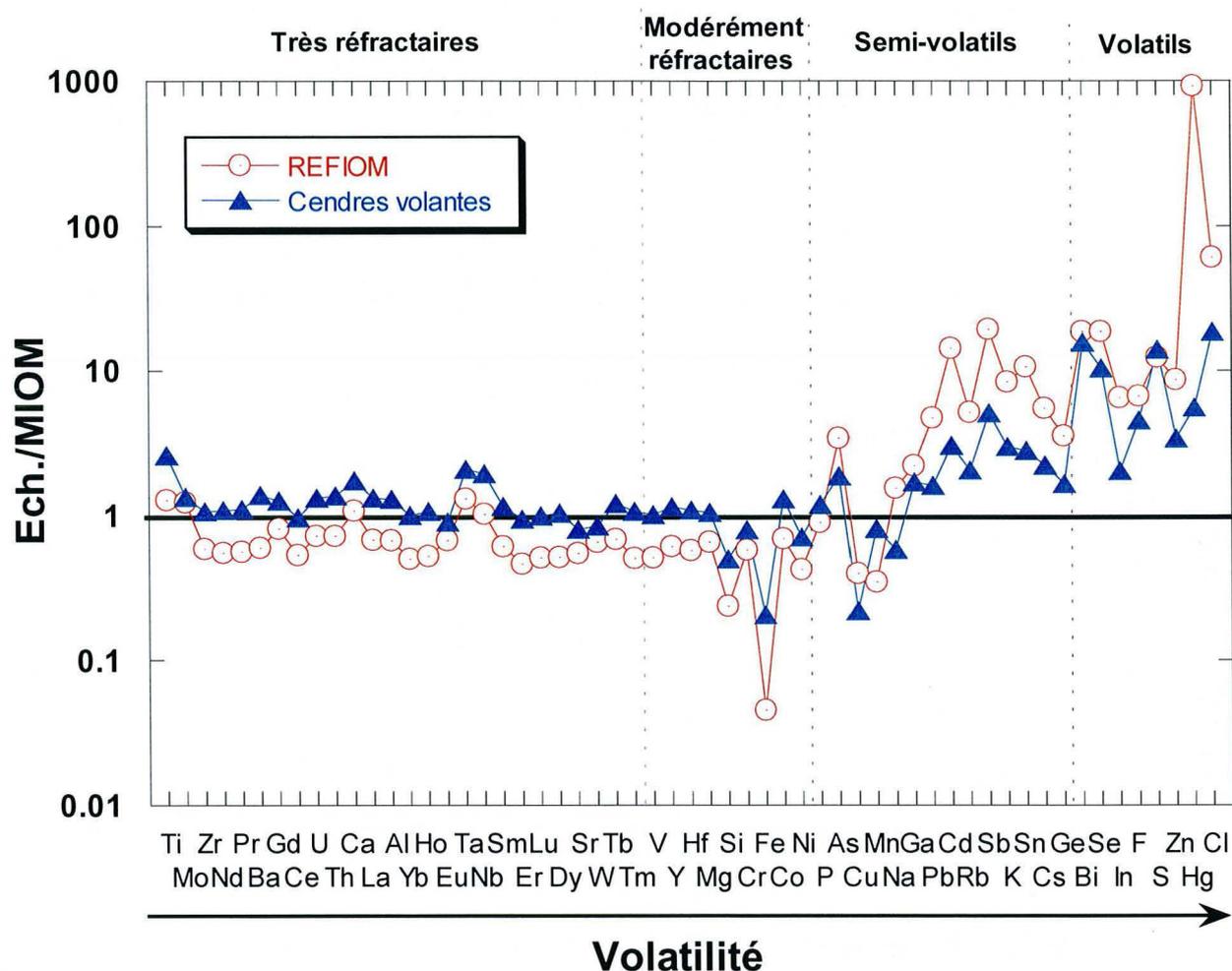


Figure III - 32 : Teneur moyenne des échantillons de cendre volante et de REFION normalisé à la teneur moyenne des MIOM. Ech. représente les concentrations des cendres ou des REFION.

3.4. La composition chimique des émissions

3.4.1. La phase gazeuse

La plupart des éléments analysés dans cette phase montrent une concentration proche de la limite de détection ou bien pas significativement différente du blanc. En règle générale, les concentrations mesurées sont relativement variables

d'un prélèvement à l'autre (écart type, Tableau III - 1) et dans les blancs de solutions de barbotage. Les concentrations moyennes dans le deuxième barboteur sont égales voir supérieures aux concentrations du premier barboteur dans presque tous les cas. Les concentrations moyennes du barboteur 1 s'étalent de 0.1 ng/g pour le Cd à 345 ng/g pour le Zn. La concentration du Zn mesurée dans ce barboteur est plus de 10 fois supérieure à celles des autres métaux. Dans le deuxième barboteur, les concentrations moyennes varient de 0.17 ng/g pour le Cd à 473 ng/g pour le Zn. De nouveau, la concentration du Zn est très nettement supérieure (200 fois) à celle des autres métaux.

Tableau III - 11 : Concentration des métaux lourds de la phase gazeuse dans les barboteurs et dans les solutions de barbotage vierges.

	Barboteur 1 (n=6)		Barboteur 2 (n=6)		Blanc solution barbotage (n=3)	
	Moyenne	écart type	Moyenne	écart type	Moyenne	écart type
Cu (ng/g)	9.48	10.04	1.93	1.01	0.54	0.24
Pb (ng/g)	2.74	1.49	2.74	1.22	0.56	0.53
Cd (ng/g)	0.11	0.07	0.17	0.25	0.03	0.04
Zn (ng/g)	345	601	473	782	6	6
Hg (ng/g)	26	27	<4		<4	

Excepté pour le Hg qui montre des concentrations systématiquement plus élevées dans le barboteur 1, les concentrations mesurées ne peuvent être considérées que comme des concentrations minimales. Néanmoins, connaissant le volume aspiré pour les prélèvements et en considérant un débit de fumées moyen de 40000 Nm³ / heure, un flux moyen de métaux sous forme gazeuse peut être estimé (Tableau III - 12).

Tableau III - 12 : Estimation du flux gazeux moyen minimal des métaux lourds émis par l'UVE.

	µg/Nm ³	kg/an
Cu	7.1	2.5
Pb	3.1	1.1
Cd	0.2	0.1
Zn	634	222
Hg	26	9

3.4.2. La phase particulaire

La teneur moyenne en poussière des fumées émises de l'incinérateur, mesurée en continue, est 0.6 mg /Nm³. Les deux échantillons analysés possèdent des teneurs de poussières de 1.1 et 2.3 mg. Comme pour la phase gazeuse, la variation de concentration est relativement importante d'un échantillon à l'autre (Tableau III - 13).

Tableau III - 13 : Concentration des éléments dans deux échantillons de la phase particulaire des émissions de l'UVE. Echantillon 1 prélevé le 30/08/2002 et Echantillon 2 prélevé le 12/06/2002. Les autres éléments sont sous la limite de détection

Elément	Echantillon 1	Echantillon 2
Al ₂ O ₃ (pds %)	0.1	0.2
CaO (pds %)	0.1	0.1
Fe ₂ O ₃ (pds %)	0.1	1.4
Na ₂ O (pds %)	0.2	5
TiO ₂ (pds %)	0.4	0
Cd (µg/g)	2	4
Co (µg/g)	0.6	1.1
Cr (µg/g)	93	69
Cu (µg/g)	102	40
Mo (µg/g)	10	2
Ni (µg/g)	25	40
Pb (µg/g)	64	30
Sn (µg/g)	6	4
Zn (µg/g)	668	453

Le Na₂O montre des concentrations variant de 0.18 % poids à 5 % poids. Il en est de même pour le Fe₂O₃ qui varie de 0.13 % poids à 1.43 % poids ou le TiO₂ allant de 0.37 % poids à 0.02 % poids. D'autres éléments majeurs mesurés sont plus homogènes, ce qui est le cas de l'Al₂O₃ variant de 0.11 % poids à 0.2 % poids ou du CaO allant de 0.12 % poids à 0.13 % poids. Les variations d'un échantillon à l'autre affectent également les éléments en traces et les métaux lourds. La concentration des échantillons en métaux lourds s'étale de 0.59 µg/g pour le Cr à près de 700 µg/g pour le Zn.

La comparaison du flux élémentaire entre les émissions et les REFIOM au coke de lignite (Figure III - 33) met en évidence la similitude de ces deux matériaux. Globalement, le profil observé pour les émissions particulaires est similaire à celui

des REFION, à l'ordre de grandeur près, les émissions particulaires étant nettement moins concentrées que les REFION. Néanmoins, les éléments volatils sont enrichis dans ces émissions par rapport à la croûte naturelle. Le Na ne montre pas un flux significatif contrairement à ce qui était attendu du fait du traitement des fumées par le filtre au bicarbonate de sodium. Ceci ajouté au profil élémentaire des émissions (Figure III - 33) suggère que les particules émises à la cheminée dans l'environnement sont des particules passées à travers les filtres et non héritées du filtre au bicarbonate de sodium.

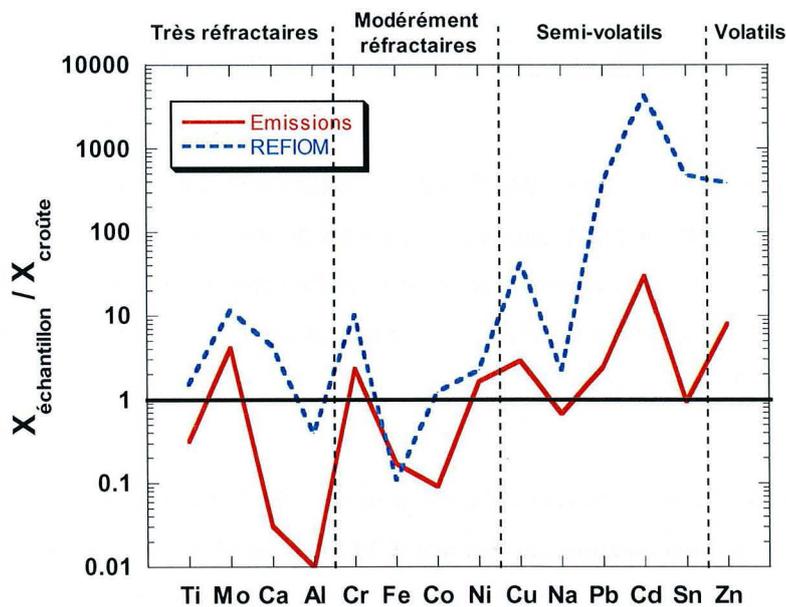


Figure III - 33 : Concentration des émissions normalisées à la croûte continentale supérieure. Le tracé des REFION est reporté pour comparaison. X représente la concentration des émissions ou des REFION.

Comme pour la phase gazeuse, une estimation du flux d'émission des métaux sous forme particulaire peut être effectuée (Tableau III - 14). Le Zn est une fois de plus le métal dont le flux à l'émission est le plus important avec plus de $200 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$, soit près de 75 kg par an émis dans l'environnement.

Tableau III - 14 : Estimation du flux particulaire moyen des métaux émis par l'UVE.

	$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$	kg/an
Mo ($\mu\text{g}/\text{g}$)	2.3	0.8
Cr ($\mu\text{g}/\text{g}$)	31	11
Co ($\mu\text{g}/\text{g}$)	0.3	0.1
Ni ($\mu\text{g}/\text{g}$)	12	4
Cu ($\mu\text{g}/\text{g}$)	27	9
Pb ($\mu\text{g}/\text{g}$)	18	6
Cd ($\mu\text{g}/\text{g}$)	1.1	0.4
Sn ($\mu\text{g}/\text{g}$)	1.9	0.7
Zn ($\mu\text{g}/\text{g}$)	212	74

3.4.3. Flux élémentaire des métaux à la sortie de la cheminée de l'UVE

Le flux total à l'émission de l'UVE a également été calculé à partir des mesures effectuées sur 24 échantillons par un laboratoire indépendant dans le cadre du plan de surveillance de l'incinérateur et sont globalement en bon accord (Tableau III - 15). Toutefois, une différence d'un ordre de grandeur entre les deux estimations existe pour le Hg (Tableau III - 11).

Tableau III - 15 : Estimation du flux d'émission de certains métaux pour l'UVE de Metz et moyenne des incinérateurs en France (CITEPA, 2004) pour comparaison.

	CRPG $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$	Labo. Ind. (n=24) $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$	Labo. Ind. écart type	CRPG kg/an	Labo. Ind. kg/an	Moy / Inci.* kg/an
As	-	8.4	30.2	-	2.9	< 14
Cd	1.2	1.8	9.9	0.4	0.6	13.8
Co	0.3	-	-	0.1	-	-
Cr	31	22	145	11	8	28
Cu	34	24	88	12	8	30
Mo	2.3	-	-	0.8	-	-
Ni	12.2	9.3	43.6	4.3	3.2	< 55
Pb	21.0	8.7	20.2	7.4	3.1	108.7
Zn	846	472	2310	296	165	1156
Hg	26.0	2.7	4.0	9.1	1.0	16.8

*Source CITEPA, 2004

Le flux annuel de Hg en France était estimé à 11.7 T en 2002 (CITEPA, 2004) dont 24 % imputable au traitement des déchets. Sachant qu'en 2002, il y avait en France 168 incinérateurs, une moyenne de près de 17 kg / an / incinérateur est estimée. L'estimation pour l'UVE de Metz est au plus deux fois moins importante que la moyenne. Il est notable qu'en 1998 les incinérateurs les plus polluants émettaient entre 0.4 et 0.8 kg / jour de Hg, soit 30 fois plus que l'UVE de Metz aujourd'hui. Pour les autres éléments, l'UVE de Metz émet jusqu'à 20 fois moins que la moyenne des incinérateurs calculée d'après les estimations CITEPA (2004), indiquant une grande efficacité du traitement des fumées.

4. Conclusions

Une des particularités de l'UVE étudié dans ce travail réside dans le fait que son traitement des fumées est un procédé à sec. La caractérisation minéralogique des effluents (MIOM, cendres et REFIOM) indique une forte similitude avec les travaux de la littérature. Cette minéralogie identique reflète la similitude des traitements thermiques des ordures ménagères. Des phénomènes d'évaporation et de fusion (documenté par la présence de sphérules) ont lieu au sein de l'incinérateur. La caractérisation de la minéralogie des cendres par DRX permet de rendre compte de l'absence d'eau dans le système, de par le caractère anhydre des phases observées. La minéralogie de ces cendres met en évidence la présence de phases néoformées comme la halite, la sylvite et l'anhydrite indiquant un phénomène de condensation.

L'étude plus détaillée des sels par le biais d'expériences de lessivage dans les cendres a permis de mettre en évidence des solubilités différentes pour les différentes phases porteuses des éléments, les phases solubles porteuses de Na et K étant plus solubles que celles portant le Ca. En comparant les résultats obtenus sur les métaux (quantité lessivée, profil de lessivage dans le temps) à ceux obtenus sur le Na, K et Ca, des différences de solubilité des phases porteuses des métaux en sont déduites, le Pb, Cd et Zn se rapprochant du comportement du Ca laisse à penser que ces métaux sont portés par des phases moins solubles que celles porteuses de Na et K ou bien que ces métaux soient portés par plusieurs espèces. Néanmoins,

une partie de ces éléments est portée par des phases insolubles, le Pb par exemple n'est mis en solution qu'à hauteur de 2 %. L'approche par calcul thermodynamique à l'équilibre et en condensation fractionnée a permis de documenter les domaines de stabilité des phases condensées porteuses des métaux et de mettre en évidence l'influence de la température sur les phases formées. Même s'il ne s'agit là que de premières simulations, un bon accord est néanmoins obtenu entre le calcul et les observations minéralogiques laissant à penser que les phases condensées du Cd sont des chlorures ou des sulfates et celles du Zn sont des oxydes et des aluminates. Toutefois, ces modèles, à l'équilibre, ne reflètent pas totalement ce qui se passe dans l'incinérateur puisque la minéralogie met en évidence des processus hors d'équilibre (présence simultanée de différents oxydes de fer) et un modèle plus perfectionné devrait être développé afin de mieux modéliser les séquences de condensation au sein de l'incinérateur.

Il a également été mis en évidence que peu de phases cristallisées étaient présentes dans les émissions particulières à la cheminée, exception faite du sel de sodium et que cette minéralogie était principalement le reflet de phases héritées de l'incinérateur et non issues du filtre au bicarbonate de sodium.

La caractérisation chimique des effluents a permis de mettre en évidence l'importante concentration des éléments polluants (la concentration en Zn des REFION atteignant parfois 2.5 % poids dans les REFION). De plus, la répartition des éléments dans les différents effluents est en accord avec la volatilité de ceux-ci et / ou avec leur origine (naturelle ou anthropique). Au final, 82 % du Co, 87 % du Cr, 94 % du Cu et 89 % du Ni se retrouvent dans les MIOM alors que seulement 5 % du Cd et 1 % du Hg y sont détectés (Tableau III - 16). Les éléments modérément volatils se retrouvent à 50 ± 10 % dans les MIOM. Le Hg peut se trouver également dans les fumées épurées à hauteur de 5 %. Ces chiffres de répartition sont similaires aux répartitions reportées pour d'autres incinérateurs (Tableau III - 16).

Tableau III - 16 : Répartition de certains métaux (en %) dans les différents effluents de l'UVE de Metz (A) et comparaison avec la littérature (B) LeGoux et LeDouce, 1995; (C) Chandler et al., 1997 et (D) Belevi et Moench, 2000.

	MIOM				REFIOM				Fumées			
	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
Cr	87	90	98	89 - 95	13	10	2	5 - 11	0.06	0	<0.01	-
Co	82	90	-	87 - 93	18	10	-	7 - 13	0.02	0	<0.01	-
Ni	89	80	98	97 - 99	11	20	2	1 - 3	0.02	0	<0.01	-
As	63	-	60	63 - 75	37	-	35 - 40	25 - 37	-	-	<5	-
Cu	94	90	98	96 - 98	6	9	2	2 - 4	0.02	1	<0.01	-
Pb	59	60	70	52 - 66	41	35	29 - 30	34 - 48	0.01	5	<1	-
Cd	5	18	12	5 - 15	95	70	83	85 - 95	0.03	12	5	-
Sn	40	-	-	-	60	-	-	-	0.04	-	-	-
Zn	43	50	60	44 - 62	57	45	39 - 40	38 - 56	0.15	5	<1	-
Hg	1	4	2	0.4 - 1.5	94	6	13	52 - 97	5	90	85	-

En tenant compte de cette répartition, de la concentration des éléments et des proportions de chaque effluent, un calcul permet d'estimer les entrées des éléments des métaux au sein de l'incinérateur (Figure III - 34). La plus grande quantité de métal introduit revient au Zn avec plus de 1 kg / T d'ordures ménagères (OM) ce qui représente près de 100 T / an de Zn introduit dans les OM arrivant au sein de l'UVE de Metz. Les métaux les plus présents après le Zn sont le Pb et le Cu, représentant seulement la moitié de la quantité de Zn (0.5-0.6 kg / T d'OM respectivement) ce qui représente plus de 40 T / an. Les autres éléments comme le Cr, le Sn, le Cd et le Hg sont en quantité relativement faible dans les OM (à peine plus de 0.1 kg/T pour le Cr à 0.0005 kg (0.5 g) / T pour le Hg en passant par 0.006 kg (6 g) / T pour le Cd) et représentent des quantités annuelles de l'ordre de 50 kg pour le Hg à 10 T pour le Cr.

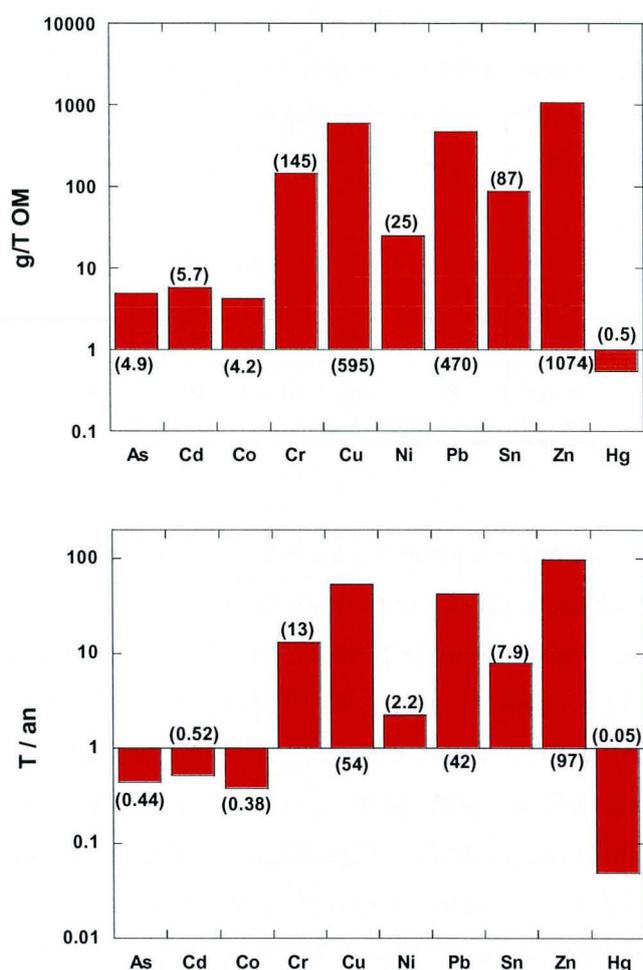


Figure III - 34 : Part des éléments les plus nocifs dans les ordures ménagères (OM) exprimée en kg / tonne d'ordures ménagères et en tonne / an. Les valeurs entre parenthèses sont les valeurs calculées.

Les estimations de la quantité de métaux introduits au sein de l'UVE combinées avec les estimations des émissions permettent de calculer un rendement de piégeage des métaux au sein de l'UVE. Ce rendement est très proche de 100 % pour tous les métaux, typiquement 99.9 % excepté pour le Hg qui montre un rendement de piégeage de l'ordre de 85 %. Malgré ce très bon rendement de piégeage un flux d'émission dans l'environnement de plus de 200 kg/an de Zn, 9

kg/an de Hg, 7 kg/an de Pb, 12 kg/an de Cu et 0.4 kg de Cd peut être néanmoins calculé, justifiant le souci du devenir de ces métaux à la sortie de l'incinérateur.

5. Références

- Abanades, S., Flamant, G., Gagnepain, B. et Gauthier, D., 2002. Fate of heavy metals during municipal solid waste incineration. *Waste Management & Research*, 20: 55-68.
- Allègre, C., Manhès, G. et Lewin, E., 2001. Chemical composition of the Earth and the volatility control on planetary genetics. *Earth and Planetary Science Letters*, 185: 49-69.
- Bäverman, C., Sapiej, A., Moreno, L. et Neretnieckx, I., 1997. Serial tests performed on municipal solid waste incineration bottom ash and electric arc furnace slag, in combination with computer modelling. *Waste Management & Research*, 15: 55-71.
- Belevi, H. et Moench, H., 2000. Factors Determining the element behavior in municipal solid waste incinerators. 1. Field studies. *Environmental Science and Technology*, 34(12): 2501-2506.
- Blaison, C., 1996. Spéciation de polluants potentiels dans des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères - Evaluation des possibilités de réemploi en génie civil., Université de Nancy, lab. Env. et Miné., DEA Physique et Chimie de la Terre.
- Chandler, T.T.E. et al., 1997. Municipal solid waste incinerator residues. *Studies in environmental Science*, 67. I.A.W.G.
- CITEPA, 2004. Emissions dans l'air en France. <http://www.citepa.org>

- Delville, N., 2003. Etude minéralogique et physico-chimique des mâchefers d'incinération des ordures ménagères (M.I.O.M.) en vue d'une utilisation en technique routière. Ph.D. Thesis, Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, 316 pp.
- Eusden, J.D., Eighmy, T.T., Hockert, K., Holland, E. et Marsella, K., 1999. Petrogenesis of municipal solid waste combustion bottom ash. *Applied Geochemistry*, 14(8): 1073-1091.
- Freyssinet, P. et al., 1998. Evolution chimique et minéralogique des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères au cours de la maturation, doc n° 280, BRGM.
- Kirby, C.S. et Rimstidt, J.D., 1993. Mineralogy and surface properties of municipal solid waste ash. *Environmental Science and Technology*, 27(4): 652-660.
- LeForestier, L., 1996. Résidus ultime de l'incinération des déchets ménagers. Caractérisation chimique et minéralogique, essais de stabilisation par vitrification et comportement à long terme des verres à la lixiviation. Thèse de 3ème cycle: 313 p.
- LeForestier, L. et Libourel, G., 1998. Characterization of flue gas residues from municipal solid waste combustors. *Environmental Science and Technology*, 32: 2250-2256.
- LeGoux, J.Y. et LeDouce, C., 1995. L'incinération des Déchets Ménagers (Households Waste Incineration). In Abanades et al. 2002.
- Paris, I., Valentis, G., Coudray, C. et Wissocq, F., 1994. Etude sur la composition des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères et l'origine des polluants qu'ils contiennent., *Pollutec 94*, pp. 18.
- Pfrang-Stotz, G. et Schneider, J., 1995. Comparative studies of waste incineration bottom ashes from various grate and firing systems, conducted with respect to

mineralogical and geochemical methods of examination. *Waste Management & Research*, 13(3): 273-292.

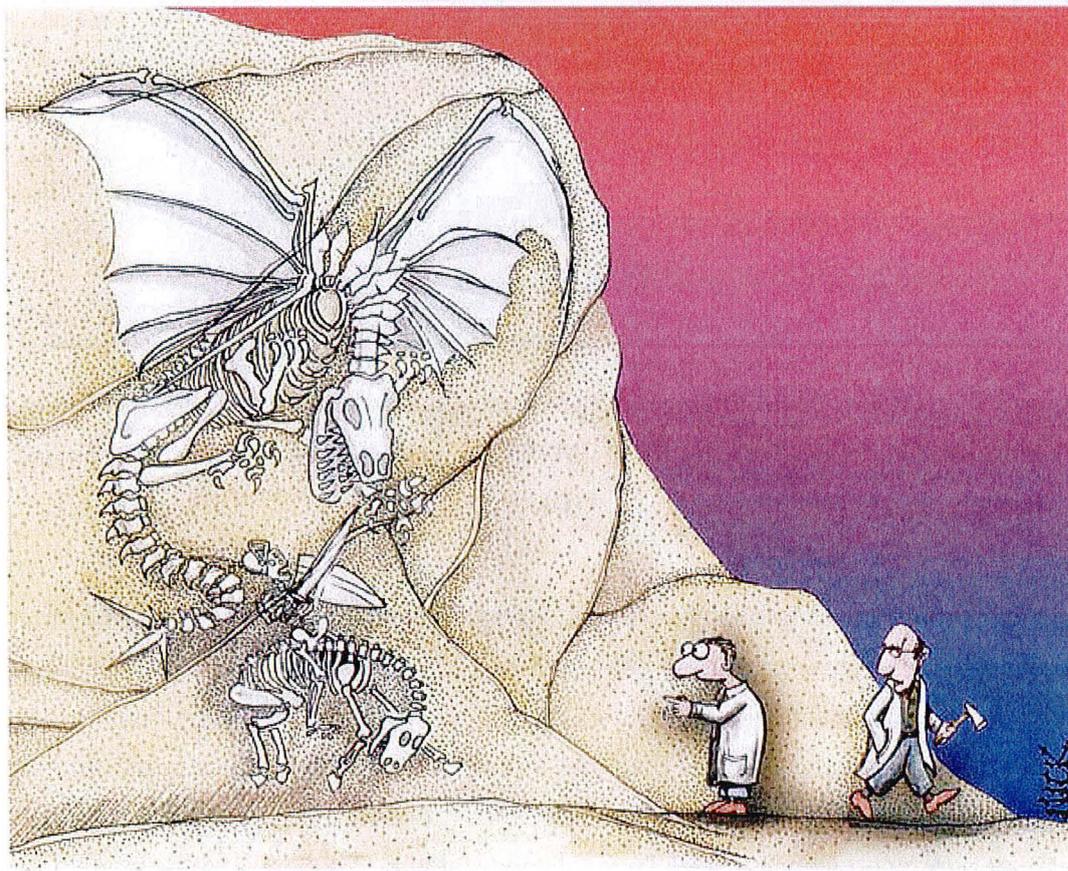
Plüss, A. et Ferrel, R.E., 1991. Characterization of lead and other heavy metals in fly ash from municipal waste incinerators. *Hazardous waste and Hazardous Materials*, 8: 275-292.

Struis, R.P.W.J., Ludwig C., Lutz H. et Scheidegger A. 2004. Speciation of Zinc in Municipal Solid Waste Incineration Fly Ash after Heat Treatment: An X-ray Absorption Spectroscopy Study. *Environmental Science and Technology*, 38: 3760-3767.

Taylor, S.R. et McLennan, S.M., 1995. The geochemical evolution of the continental crust. *Reviews of Geophysics*, 33(2): 241-265.

Verhaulst, D., Buekens, A., Spencer, P.J. et Eriksson, G., 1996. Thermodynamic Behavior of Metal Chlorides and Sulfates under the Conditions of Incineration Furnaces. *Environmental Science and Technology*, 30: 50-56.

Chapitre IV : Comportement minéralogique, chimique et isotopique des éléments au sein de l'incinérateur



"Ignore it, Jeffries. It's unscientific."

Pour aller plus avant dans la description du comportement minéralogique et chimique des éléments au sein de l'incinérateur, un échantillonnage plus complet de cendres volantes a été effectué en prélevant systématiquement les différentes trémies de l'incinérateur (1-5, CL et Bi, Figure IV - 1). Les échantillons totaux de cendres volantes présentés dans le chapitre précédent sont formés par l'ensemble de ces trémies. Un échantillon solide de décolmatage a également été prélevé au niveau de la trémie 2 le 15/01/03.

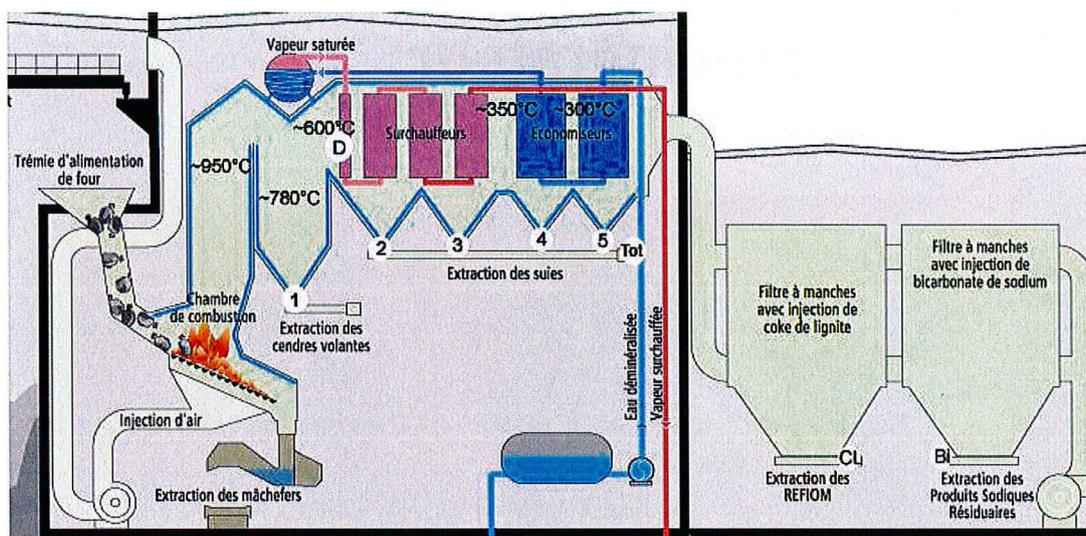


Figure IV - 1 : Points de prélèvement des cendres volantes des trémies (1-5) constituant la cendre volante totale (Tot), des REFIOM (CL-Bi) et de l'échantillon de décolmatage (D).

Un échantillonnage des cendres de chaque trémie sur une période de 10 mn a été réalisé pour estimer par pesée (entre 25 et 200 g), leur contribution relative à la cendre totale. Ces estimations (Figure IV - 2) montrent que les contributions des cendres des trémies 1 et 2 sont à peu près équivalentes (31 et 32 % respectivement) et représentent plus de 60 % de l'échantillon total. La cendre de la trémie 3 contribue également de façon significative à l'échantillon total avec 24 % de la part totale. Les trémies 4 et 5 se partagent la dizaine de pour-cent restant (9 et 4 % respectivement). Cette répartition massique indique que la majorité des cendres décantent rapidement et que les deux dernières trémies échantillonnent peu de matériel. Cette distribution reflète donc un phénomène de répartition par transport.

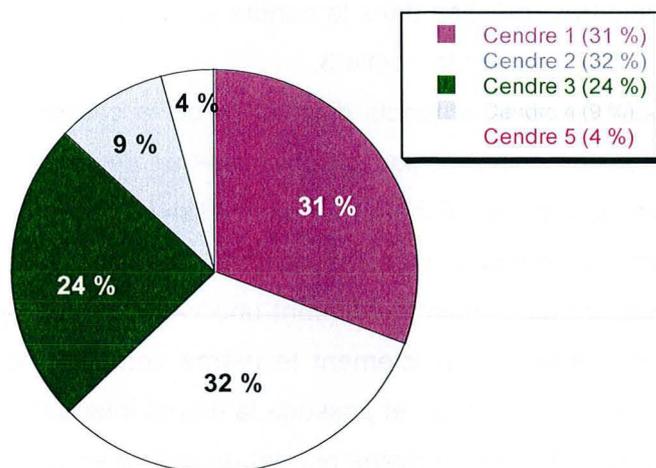


Figure IV - 2 : Contribution à la cendre totale de chaque cendre prélevée dans les trémies 1 à 5, exprimée en terme de pourcentage poids.

1. L'évolution minéralogique

Sur la Figure IV - 3 sont reportés les diffractogrammes obtenus sur les échantillons de cendres volantes prélevés le 25/07/03, issus des trémies 1 à 5, avant et après lavage de 24h à pH constant de 5. Les phases minéralogiques identifiées dans les échantillons non lessivés sont l'anhydrite, la calcite, la sylvite, la halite, le quartz et l'hématite. Aucune phase minéralogique nouvelle n'est identifiée entre la cendre de la trémie 1 et de la trémie 5, excepté des traces de thénardite dans la cendre de la trémie 1 et de bassanite dans celles des trémies 2 et 3. Cependant, des changements significatifs sur la proportion des phases sont observés entre les cendres des différentes trémies (Figure IV - 3). L'anhydrite est la phase montrant le pic le plus intense dans la cendre de la trémie 1 mais ce pic diminue progressivement jusqu'à la cendre de la trémie 5 dans laquelle il se trouve deux fois moins intense. Le pic de calcite diminue également de 30 à 40 % dans les cendres des trémies 2 et 3 avant de redevenir plus intense dans celles des trémies 4 et 5. Les plus grandes variations d'intensité de pic interviennent sur la halite et sur la

sylvite. En effet, ces deux phases possèdent des pics peu intenses dans la cendre de la trémie 1 puis très intenses dans la cendre de la trémie 2 et deviennent même les pics les plus intenses dans la trémie 3.

Après lessivage et la probable dissolution de la calcite, de la halite et de la sylvite, d'autres phases minéralogiques sont mises en évidence comme la géhlénite et le gypse. Comme pour les échantillons non lessivés, les phases minéralogiques identifiées restent les mêmes entre les cendres des différentes trémies mais les intensités relatives de pics varient, indiquant une variation des proportions modales des phases. L'anhydrite suit exactement le même comportement que celui décrit dans les échantillons non lessivés et possède la même intensité de pic. La diffraction des rayons X sur les cendres lessivées permet de mettre en évidence la variation de concentration du quartz dans les différentes cendres. L'intensité du pic de quartz suit le même comportement que le pic de l'anhydrite, il est de moins en moins intense de la cendre prélevée dans la trémie 1 à celle prélevée dans la trémie 5. Cette phase minérale n'est pas néoformée et indique qu'il y a de moins en moins de phases héritées depuis la cendre de la trémie 1 à la cendre de la trémie 5, reflétant le phénomène de transport. Le pic de la géhlénite reste constant dans toutes les cendres, ce qui n'est pas le cas du gypse. En effet, ce dernier peu révélé dans la cendre de la trémie 1, devient la phase minérale avec le pic le plus intense dans les cendres des trémies 2 et 3 avant de montrer à nouveau un petit pic dans la cendre de la trémie 4 puis non détecté dans la cendre de la trémie 5. Cette phase secondaire, peut être formée :

- Soit par hydratation de l'anhydrite ou de la bassanite. L'anhydrite montrant peu de variation sur les diffractogrammes des échantillons non lessivés et lessivés, une hydratation de la bassanite semblerait plus probable.

- Soit par reprécipitation à partir des éléments mis en solution lors du lessivage. Des sulfates peuvent être libérés au moment du lessivage et reprécipiter avec le Ca, provenant par exemple du lessivage de la calcite, formant ainsi du gypse.

L'intensité de l'anhydrite au niveau de la cendre de la trémie 1 indique que cette dernière commence sa formation tôt dans le système. A l'inverse, la sylvite et la halite condensent très peu avant la trémie 1 mais massivement au niveau des trémies 2 et 3. La diminution de l'intensité de pic de l'anhydrite indique que cette phase est transportée et ne se forme probablement pas après la trémie 2. Les conclusions sont les mêmes pour la sylvite et la halite, qui ne se forment certainement pas après la trémie 3.

L'échantillon de décolmatage retrouvé dans la pelle d'échantillonnage de la trémie 2, est représenté par une gangue de couleur marron clair, incrustée de particules très fines de cendres donnant une couleur globalement grisâtre à l'échantillon (Figure IV - 4). Cet échantillon montre des figures de plaquage et se désagrège facilement dans les mains.

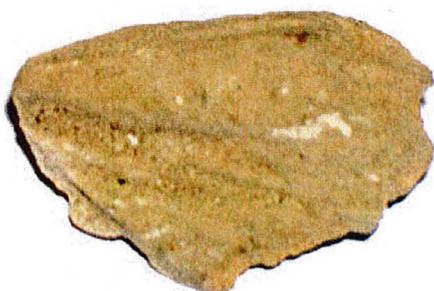


Figure IV - 4 : Échantillon de décolmatage issu de la pelle de la trémie 2.

La diffraction des rayons X de l'échantillon de (Figure IV - 5) met également en évidence plusieurs pics très intenses d'anhydrite (CaSO_4), un pic important de sylvite (KCl) et un petit pic de halite (NaCl). Cet échantillon révèle des phases minéralogiques déjà observées dans la cendre de la trémie 2 (Figure IV - 3). Cependant, l'intensité des pics est différente, globalement plus élevée, particulièrement pour l'anhydrite qui montre de nombreux pics secondaires ayant un pic aussi intense voir plus intense que ceux de la sylvite et de la halite. Ces phases minéralogiques indiquent une importante condensation de sulfates et chlorures. Les

espèces formées par condensation au niveau de la barrière thermique (échangeur de chaleur) sont présentes dans cet échantillon de décolmatage.

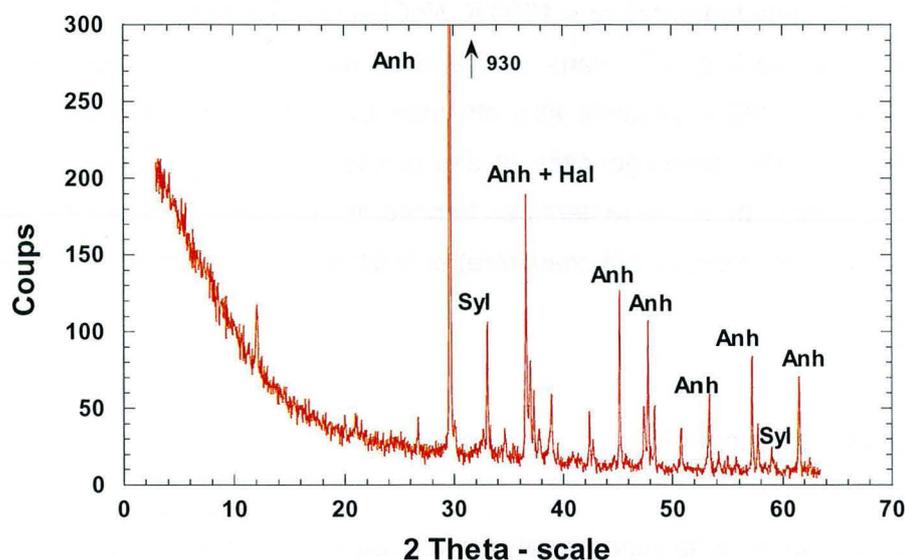


Figure IV - 5 : Diffractogramme de l'échantillon de décolmatage du 15/01/03. Anh : anhydrite, Syl : sylvite, Hal : halite.

La minéralogie observée par diffraction des rayons X dans les cendres avant et après lessivage et dans l'échantillon de décolmatage prélevée dans la pelle de la trémie 2 rend compte des différents processus complexes ayant lieu au sein de l'incinérateur : la fusion, attestée dans les cendres par la présence de sphérules silicatés fondus ainsi que de gouttelettes de fer métal fondus (voir aussi LeForestier, 1996); l'évaporation et la sublimation, dont résulte l'existence d'un gaz complexe; la condensation, qui peut être mis en évidence par l'intensité des pics de diffraction NaCl et KCl au niveau des cendres des trémies 2 et 3 et dans l'échantillon de décolmatage (bien que le paramètre intensité des pics soit très complexe, il peut donner une idée des proportions relatives pour une même phase); et enfin, le transport, qui peut être évalué par la distribution hétérogène des phases héritées dans les différentes trémies (comme le quartz, par ex.). Si le régime thermique du four oscille généralement autour de la valeur nominale de 1100K, cette minéralogie établit en revanche l'existence d'une forte hétérogénéité thermique au sein du four, avec des pointes supérieures à 1800K (température de fusion du fer métal), en

raison de l'hétérogénéité des produits à incinérer et de l'existence de réactions fortement exothermiques. Enfin, les phases minéralogiques condensées permettent d'estimer les températures minimales atteintes au niveau des différentes trémies, CaSO_4 indiquant une température $< 1300 \text{ K}$, NaCl et KCl des températures $< 1000 \text{ K}$. La présence de NaCl et KCl dans les cendres de la trémie 1 atteste que des températures de 1000 K peuvent être atteintes avant la trémie 1. Ceci n'est pas surprenant au vu des hétérogénéités et des gradients de température qui doivent régner au sein de la partie traitement des fumées de l'incinérateur, notamment entre les parois (froides ou celles de la chaudière) et le centre du flux principal des fumées.

2. Le comportement chimique

Pour s'assurer de la représentativité de chacune des trémies, une simulation de cendre totale moyenne est réalisée en pondérant chaque composition de trémie par sa proportion massique déterminée précédemment (Figure IV - 1). En comparant le résultat avec les mesures (Figure IV - 6), un bon accord est trouvé pour l'ensemble des éléments à $\pm 20 \%$, à l'exception notable de deux éléments, le mercure et l'arsenic. Le Hg est sous estimé de 60% par le calcul, ceci peut être lié à la faible proportion de Hg dans les trémies les plus importantes en masse, engendrant une grande incertitude. A l'inverse, l'As est surestimé lors du calcul. Le Hg est sous estimé de 60% lors du calcul, ceci peut être lié à la faible proportion de Hg dans les trémies les plus importantes en masse, engendrant une grande incertitude. A l'inverse, l'As est surestimé lors du calcul ($+ 50 \%$, Figure IV - 6) sans raison apparente. Les calculs indiquent que l'estimation de la contribution de chacune des trémies à l'échantillon total est acceptable et sera utilisé par la suite.

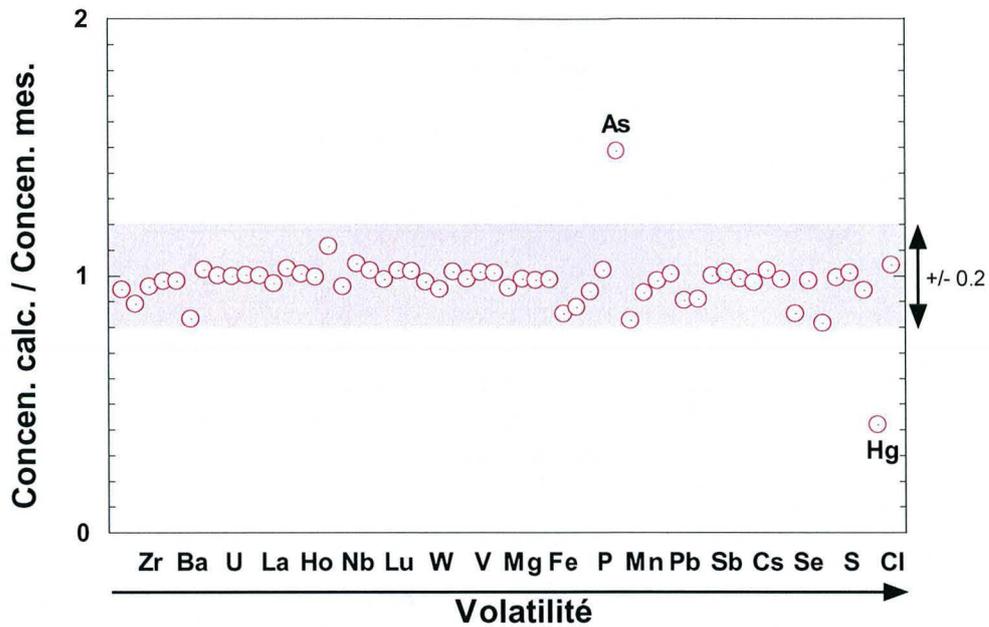
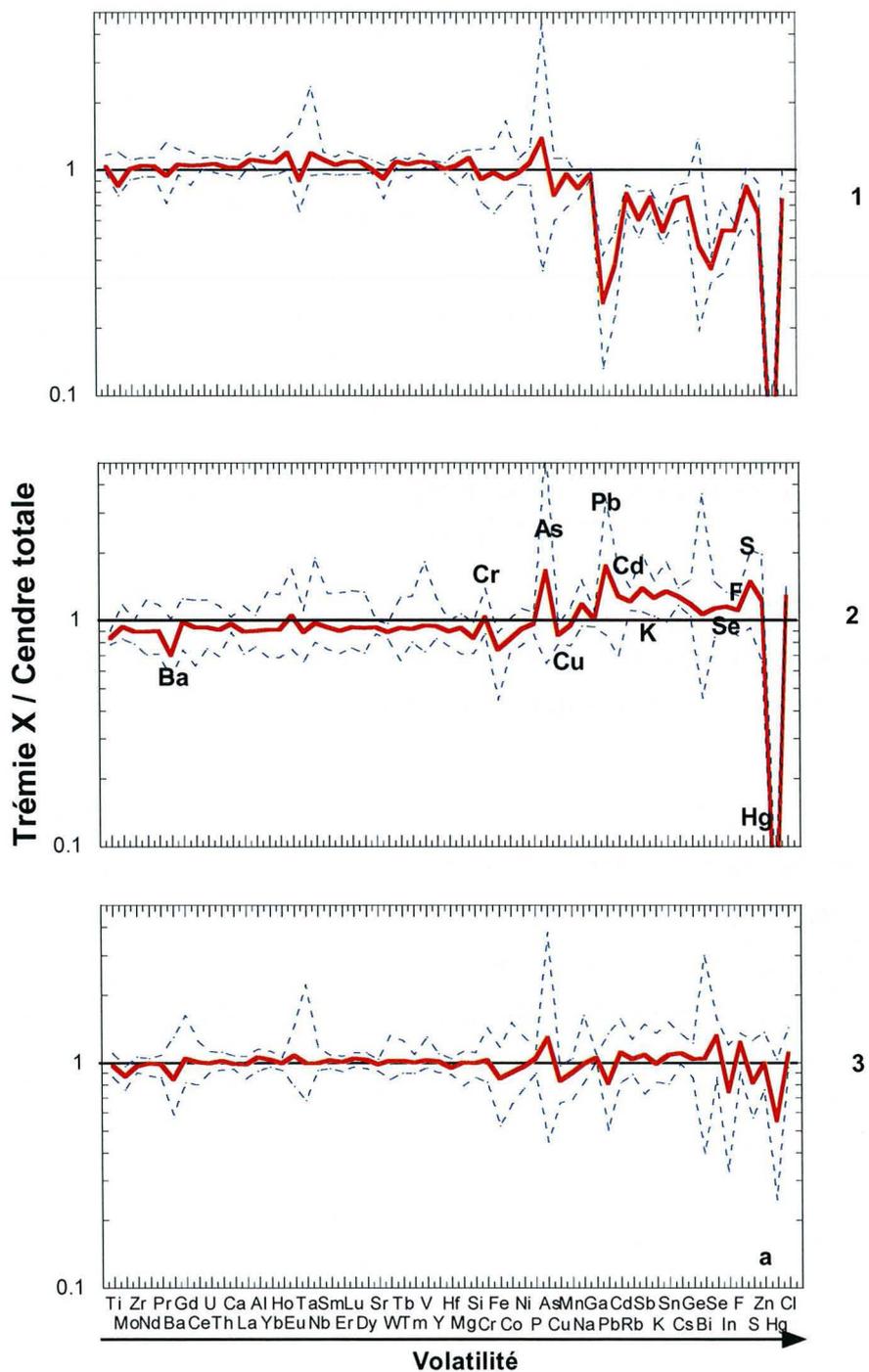


Figure IV - 6 : Rapport de la concentration calculée à partir de la proportion estimée de chaque trémie sur la concentration mesurée dans l'échantillon total. Les éléments sont classés en fonction de leur volatilité (Allègre et al., 2001).

Comme le montre la Figure IV - 7, toutes les cendres n'ont pas la même distribution élémentaire et la composition chimique moyenne de chaque cendre peut varier d'un ordre de grandeur par rapport à celle de la cendre totale moyenne. De plus, des variations de composition dans le temps pour une même trémie existent, et peuvent être visualisées par les minima et maxima (Figure IV - 7).



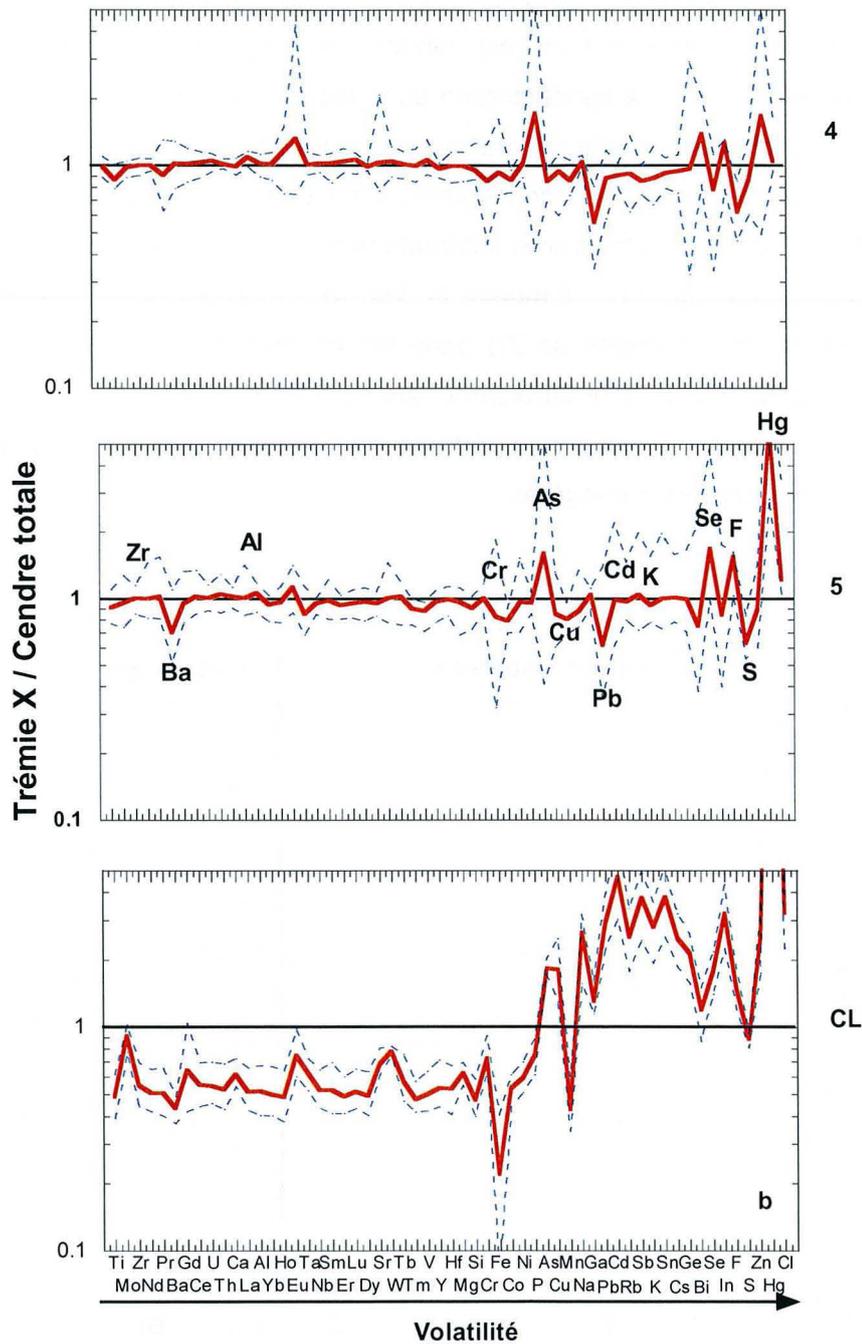


Figure IV - 7 : Comparaison de la composition chimique des trémies à la composition de la cendre totale (trait plein). X représente a) les trémies 1 à 3 et b) les trémies 4 à CL. La dispersion est également représentée par les minima et maxima (traits tirés). Les éléments sont classés par ordre de volatilité croissante (Allègre et al., 2001).

La Figure IV - 7 met en évidence deux types de comportements principaux:

- Le premier comportement est typique des éléments classés dans la catégorie des réfractaires. La concentration dans les cendres des trémies 1 à 5 est identique à la concentration de la cendre totale (Figure IV - 7). En revanche, dans le REFIOU au coke de lignite, leur concentration est très appauvrie vis à vis de la cendre totale (de l'ordre d'un facteur 2) indiquant une dilution des éléments par l'ajout du coke de lignite. La Figure IV - 8 montre le détail de l'évolution de la concentration moyenne d'un de ces éléments (le Zr) dans les cendres des différentes trémies, incluant le REFIOU issu du filtre au bicarbonate de sodium. La variation temporelle, représentée par l'écart type, est peu importante et doit correspondre à la variation de la composition des ordures ménagères.

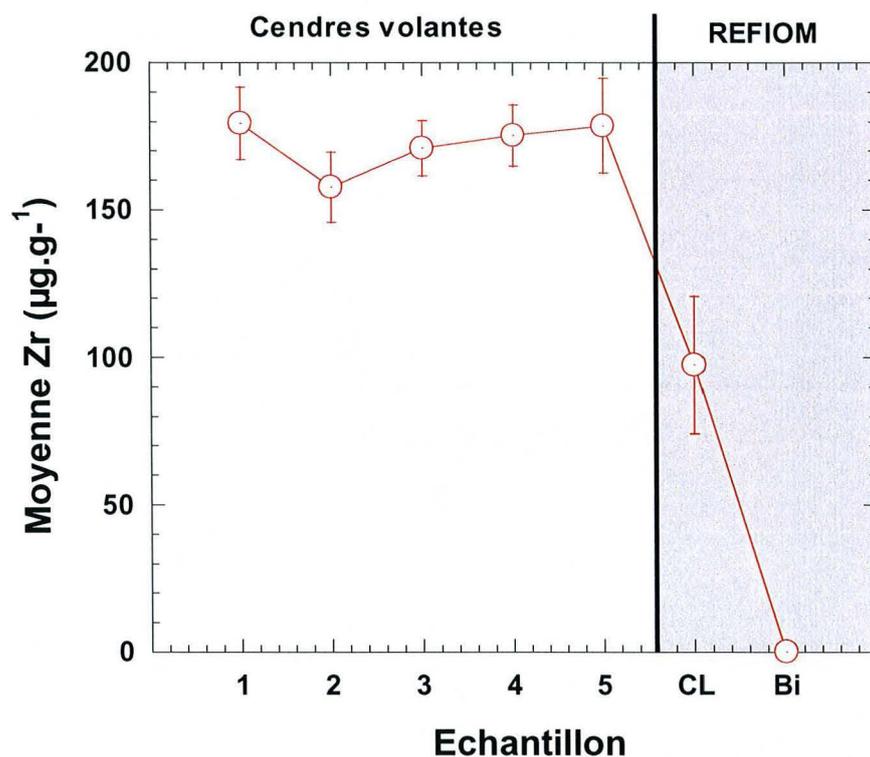


Figure IV - 8 : Evolution de la concentration moyenne de Zr dans les différents échantillons de cendres volantes et de REFIOU prélevés au sein de l'incinérateur.

- Le deuxième comportement, caractéristique des éléments modérément volatils et volatils, met en évidence des variations de rapport entre les cendres des trémies et la cendre totale (Figure IV - 7). Dans la cendre de la trémie 1, ces éléments sont appauvris par rapport à la cendre totale alors que dans celle de la trémie 2, les concentrations sont plus élevées. Dans les cendres des trémies 3, 4 et 5, les rapports oscillent autour de 1. Le comportement des éléments modérément volatils et volatils est illustré par l'évolution de la concentration du Pb (Figure IV - 9). La variation de la composition des ordures ménagères est à nouveau représentée par les barres d'erreur sur la moyenne.

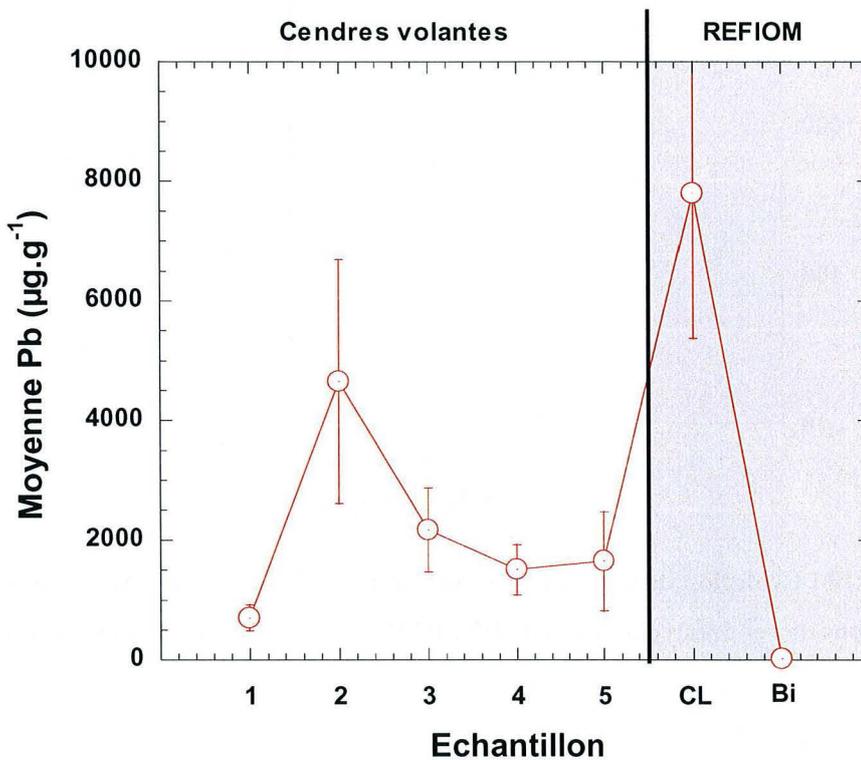


Figure IV - 9 : Evolution de la concentration moyenne de Pb dans les différents échantillons de cendres volantes et de REFIO prélevés au sein de l'incinérateur.

La concentration plus élevée en Se, F et Hg dans la cendre de la trémie 5 fait de ces éléments des exceptions. Ils possèdent également une très forte concentration dans le REFIO au coke de lignite. Ces éléments sont parmi les plus

volatils et semblent refléter un processus de concentration progressive pendant l'encours du traitement des fumées. L'exemple du Hg (Figure IV - 10) laisse à penser à un processus de condensation dû à la baisse des températures de gaz lors du traitement des fumées.

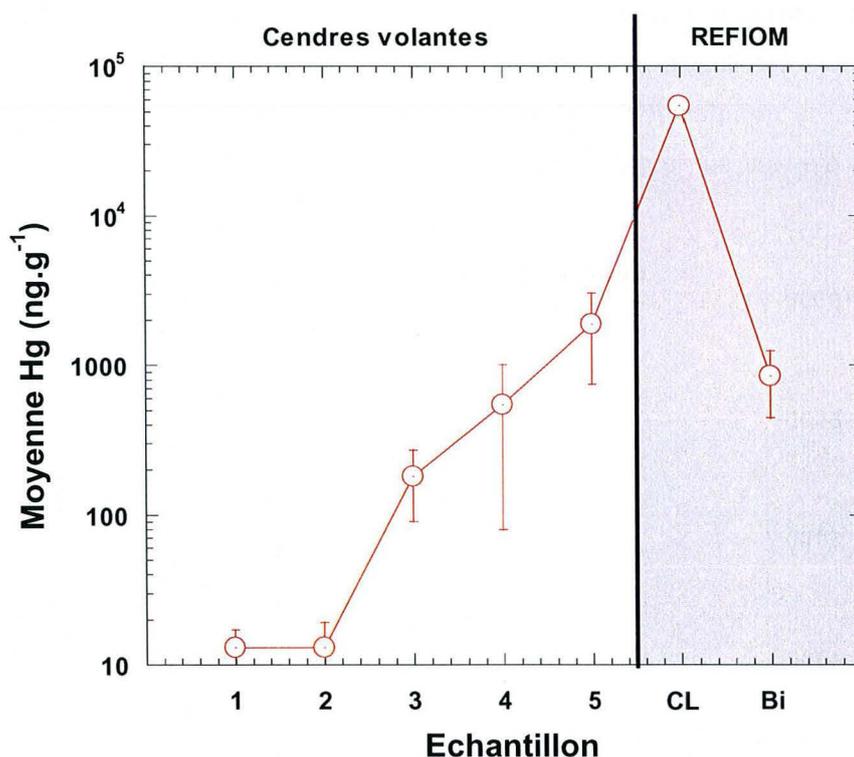


Figure IV - 10 : Evolution de la concentration moyenne de Hg (ng/g) dans les différents échantillons de cendres volantes et de REFIO prélevés au sein de l'incinérateur.

D'autres éléments comme le Cu (Figure IV - 11), l'As et le Ga ne montrent pas de variation de leur concentration entre les cendres des trémies 1 à 5 mais se trouvent très enrichis dans le REFIO au coke de lignite. Ces éléments ont un comportement intermédiaire entre les deux comportements principaux.

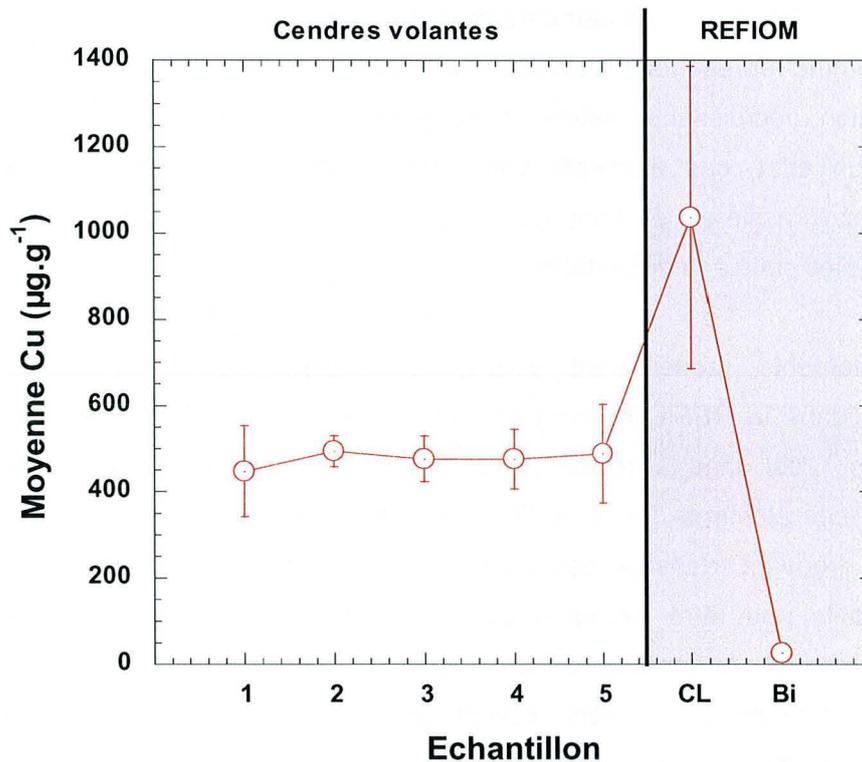


Figure IV - 11 : Evolution de la concentration du Cu dans les différents échantillons de cendres volantes et REFIO

Le bilan de répartition des éléments dans les différents échantillons peut être réalisé en pondérant les concentrations par la contribution massique de chaque trémie à la concentration totale (Figure IV - 12). Le calcul de répartition ne prend pas en compte les quantités présentes dans le filtre au bicarbonate de sodium (Bi) car elles sont généralement négligeables. En conséquence, ce calcul ne rend pas compte du bilan pour S, F et Cl. Excepté pour le Fe, la plus grande proportion des éléments est systématiquement dans le REFIO au coke de lignite. Cette proportion oscille entre 30 et 40 % pour les éléments très réfractaires à réfractaires et dépasse 50 % pour les éléments modérément volatils à volatils, atteignant presque 100 % pour le Hg. La répartition dans les autres échantillons varie en fonction des éléments.

La proportion des éléments très réfractaires et modérément réfractaires diminue depuis la cendre de la trémie 1, où ils se trouvent concentrés à plus de 20 %, à la cendre de la trémie 5 où ils ne représentent plus que 2 à 3 % de la fraction

totale (Figure IV - 10). Du fait de leur caractère réfractaire, ces éléments peuvent être considérés comme représentant les phases particulières héritées et non néoformées. Leur distribution décroissante reflète le transport de ces éléments sous forme particulière. En effet, ces éléments vont être véhiculés principalement par les cendres assez grossières et vont donc se retrouver essentiellement dans les premières trémies suite à la décantation.

Les éléments modérément volatils et volatils, outre leur très forte concentration dans le REFION, montrent une répartition particulière au sein des autres trémies. C'est dans la trémie 2 que se trouve, en moyenne, la plus grande proportion de ces éléments (10 à 30 %) suivi par la trémie 3 et 1. La plus faible proportion se trouvant, dans ce cas aussi, dans la trémie 5. La distribution des éléments volatils peut être expliquée par la condensation du gaz au sein de l'incinérateur, comme le montre l'enrichissement en sels de condensation et la concentration en excès des éléments volatils de la trémie 2. La distribution dans le reste du système pouvant être expliquée par le transport des particules.

Le comportement du Mo mérite à nouveau d'être souligné. Cet élément classé parmi les plus réfractaires montre une répartition se rapprochant des éléments volatils, avec plus de 50 % de cet élément se trouvant dans le REFION CL. Une telle répartition confirme que cet élément ne se trouve vraisemblablement pas sous forme métallique mais sous une forme plus volatile.

Les trois processus décrits précédemment (évaporation, condensation et transport) sont confirmés avec la répartition de la composition chimique des éléments au sein de l'incinérateur.

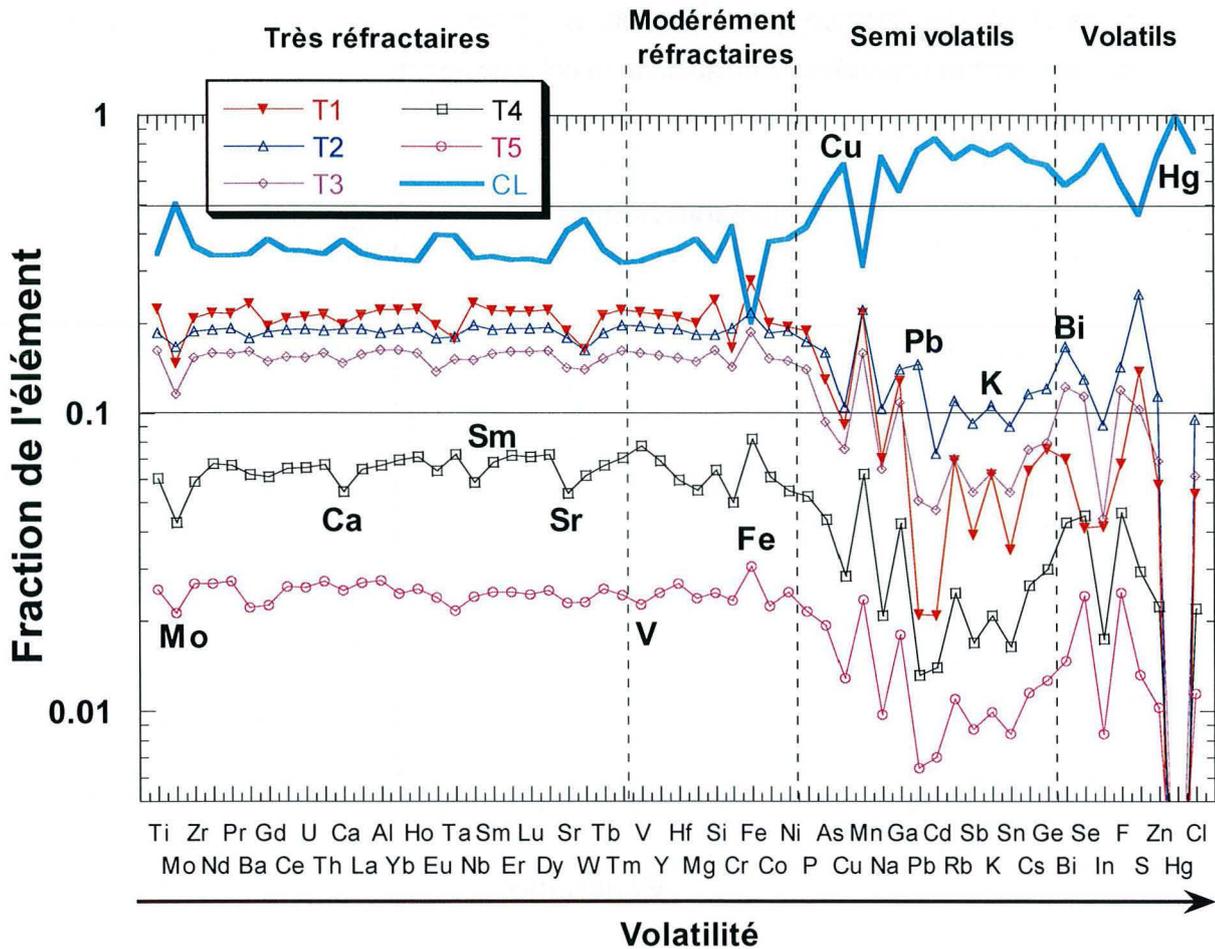


Figure IV - 12 : Répartition des éléments au sein de l'incinérateur par rapport à leur concentration totale. Le calcul est effectué en pondérant la concentration mesurée par la contribution massique masse de chaque échantillon. Les éléments sont classés en fonction de leur volatilité (Allègre et al., 2001).

Pour appréhender la propension d'un élément à passer en phase vapeur, les concentrations peuvent être normalisées sur un élément réfractaire. L'exemple du Pb (Figure IV - 13) met en évidence la corrélation entre la forte concentration observée dans la trémie 2 et un fort rapport Pb / Zr. Ceci indique qu'une grande partie du Pb est passée sous forme gazeuse. L'excès de Pb en trémie 2 peut donc être directement relié aux phénomènes de condensation. Bien que le filtre au coke de

lignite concentre la majorité des éléments (réfractaires et volatils), son rapport Pb / Zr est très élevé. Ceci indique que la majorité des phases condensées, y compris les plus fines, sont transportées jusqu'au filtre au coke de lignite.

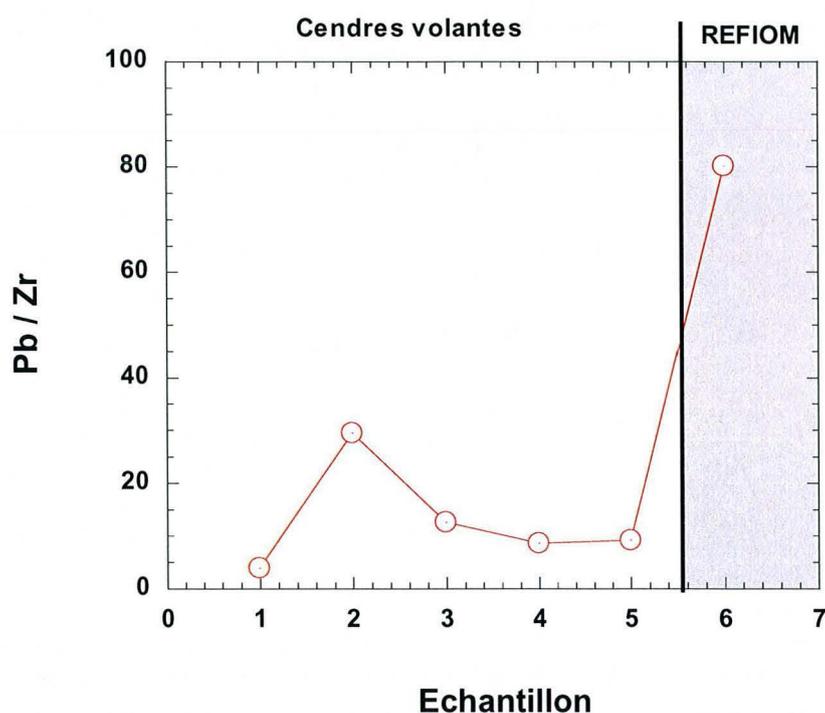


Figure IV - 13 : Profil d'évolution du rapport Pb/Zr des échantillons. Ce diagramme permet d'avoir accès à la proportion gaz - particules du Pb dans l'échantillon.

La concentration des éléments volatils des cendres peut être également mis en parallèle avec la diminution de la température. L'influence de la diminution globale de la température est particulièrement visible dans le cas du Hg (Figure IV - 14) et du Se. Leurs concentrations croissantes dans les cendres de la trémie 1 à 5, reflète leurs condensations progressives. Ces éléments, presque totalement évaporés au moment de la combustion des déchets, possèdent des températures de condensation inférieures à 700°C (~1000 K) sous leur forme métallique et inférieure à 400°C (~700 K) pour les autres formes. Ceci permet de mettre en évidence les températures minimales atteintes au niveau de chaque trémie.

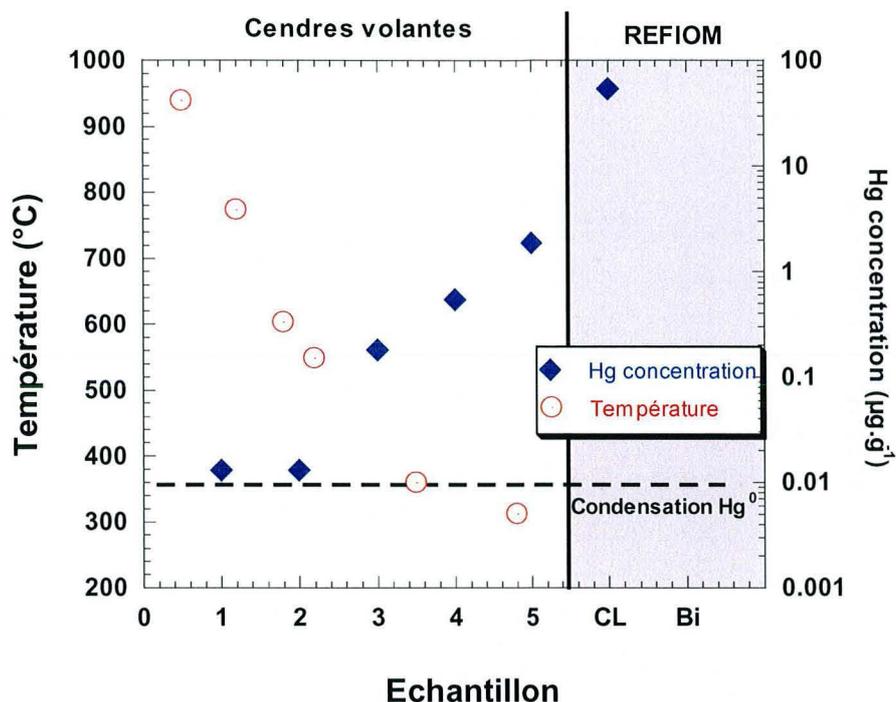


Figure IV - 14 : Variation de la concentration de Hg et de la température au sein de l'UVE. La température de condensation du Hg métal est indiquée par le trait en pointillés.

L'échantillon de décolmatage récolté dans la pelle de la trémie 2 peut être comparé à la cendre échantillonnée dans cette même trémie (Figure IV - 15). La Figure IV - 15 indique que l'échantillon de décolmatage est enrichi significativement en éléments volatils alors qu'il est appauvri en éléments réfractaires par rapport aux cendres de la trémie 2. Les enrichissements observés sont plus importants pour certains éléments (Pb, Sn, Cd, Zn...) que pour d'autres (Hg, Cl, Se...) reflétant soit les différences de volatilité des éléments, soit les différences de température de condensation des différentes espèces des éléments, soit des cristallochimies plus complexes.

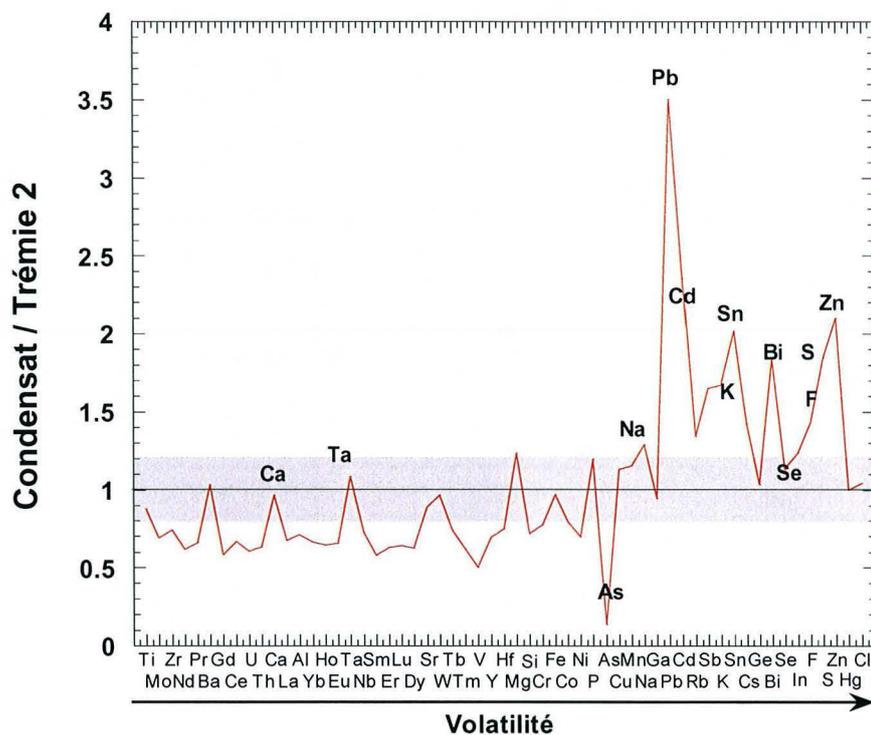


Figure IV - 15 : Composition chimique de l'échantillon de décolmatage normalisé à celle de la cendre de la trémie 2 pour le 15/01/03. Les éléments sont classés en fonction de leur volatilité (Allègre et al., 2001)

Ces échantillons confirment que la condensation est responsable de l'enrichissement des concentrations au niveau des cendres de la trémie 2. De plus, le rapport Pb / Zr de cet échantillon de décolmatage est environ de 60, ce qui est deux fois plus élevé que dans les cendres de la trémie 2, reflétant la forte proportion de gaz "piégés par condensation" dans cet échantillon.

De façon similaire aux cendres totales (chapitre III), la spéciation des métaux est abordée par des expériences de lessivage. Ces expériences ont été effectuées sur les cendres des trémies 1 à 5. Les proportions lessivées varient de 0 % pour le Sn, l'In, ou le Bi à 80 % pour le Cd, le Na et le K. La plupart des éléments montrent des variations de leur proportion lessivée en fonction de la trémie de prélèvement pouvant aller du simple au quintuple dans le cas du Pb (de 0.84 % lessivé en trémie 1 à plus de 5 % lessivé en trémie 2 et 3, Tableau IV - 1). La plupart des éléments

montrent un pourcentage lessivé en corrélation avec la concentration de départ respective (Figure IV - 16).

Tableau IV - 1 : Pourcentage lessivé dans les cendres prélevées aux différentes trémies le 25 juillet 2003, pour le Ca et pour les éléments montrant dans les cendres une distribution caractéristique du comportement modérément volatil et volatil. La composition de départ est reportée en annexe 1.

	Trémie				
	1	2	3	4	5
Ca	42	38	43	50	48
Na	55	85	78	60	56
Pb	0.84	5.15	5.60	1.87	2.92
Cd	59	85	84	81	74
Rb	44	71	68	51	50
Sb	6	2	4	9	4
K	52	78	72	58	55
Sn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cs	45	66	73	59	55
Ge	29	20	19	37	24
Bi	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01
In	0.29	0.08	0.14	0.14	0.02
Zn	32	37	41	41	37

La majorité des éléments montrent une corrélation positive (cas du Pb, Figure IV - 16), indiquant que l'élément est présent en partie sous forme de phases condensées solubles. Ceci est aisément vérifié dans le cas du Na (NaCl) ou du K (KCl) qui sont essentiellement sous forme de chlorures solubles. La proportion de KCl et NaCl est plus importante dans les trémies 2 et 3 que dans les autres et c'est à ce niveau que le Na et le K se trouvent mis en solution de façon plus importante. Une corrélation négative (cas du Ge, Figure IV - 16) pouvant être expliquée si les phases condensées sont moins solubles que les phases héritées ou si les phases condensées à plus hautes températures sont moins solubles que celles condensées à basse température.

Le Pb et le Cd montrent un comportement similaire à celui du Na et du K (Figure IV - 17). Les proportions de Cd lessivées sont très proches de celles de Na et K indiquant que la majorité du Cd condensé est sous forme soluble. Les phases condensées les plus probables pour le Cd sont le sulfate de Cd (CdSO_4) et le chlorure de Cd (CdCl_2), en accord avec les prédictions thermodynamiques. En

revanche, le Pb ne se trouve pas majoritairement sous forme soluble puisqu'au maximum 6 % est mis en solution. Ces 6 % peuvent correspondre au chlorure de Pb, phase la plus soluble pour le Pb. Le Zn montre un comportement au lessivage plus proche de celui du Ca (Figure IV - 17) avec un taux de lessivage similaire dans toutes les cendres et dans des proportions comparables au Ca (~40%). Les phases condensées solubles de Zn représentent au minimum 40 %. Ces phases peuvent être des chlorures de Zn ($ZnCl_2$) ou des sulfates de Zn ($ZnSO_4$). Cependant, la concentration du Zn au niveau des cendres de la trémie 2 ne montre pas de pic de solubilité suggérant plutôt la présence de $ZnSO_4$.

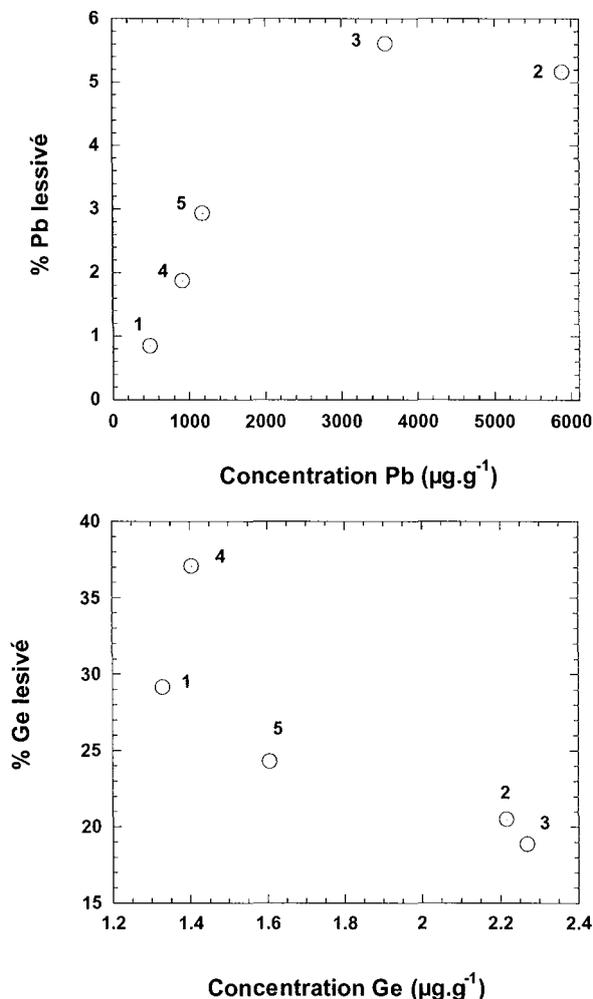


Figure IV - 16 : Pourcentage de Pb et de Ge lessivé en fonction de la concentration de départ dans les cendres des différentes trémies.

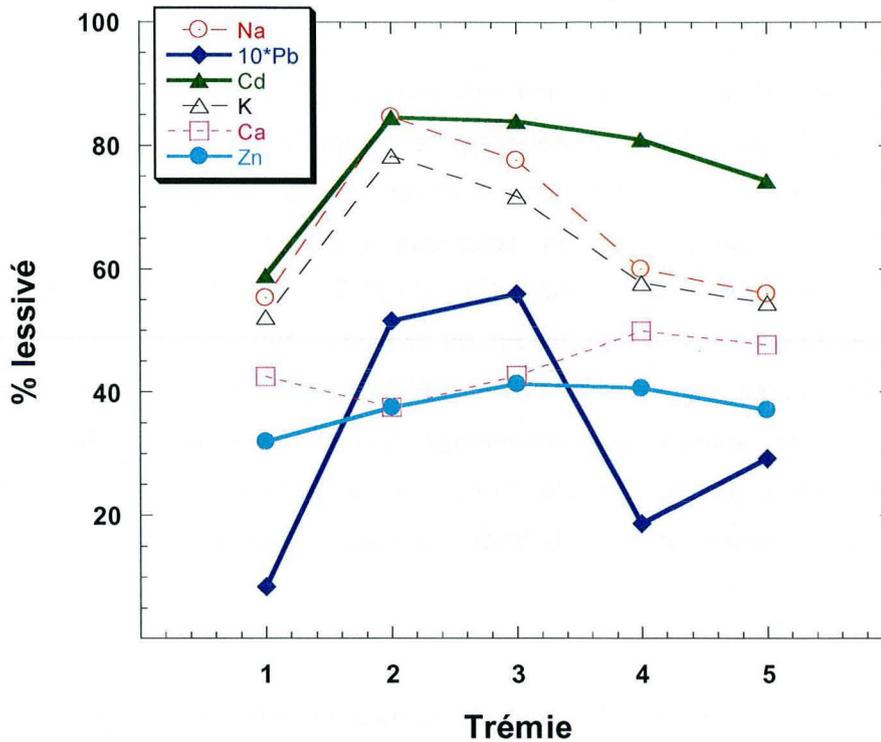


Figure IV - 17 : Pourcentage lessivé par rapport à la composition de départ présentée en annexe 1 en fonction de la position d'échantillonnage de la cendre.

L'étude minéralogique et chimique des cendres au sein de l'incinérateur permet de mettre en place un scénario des différents processus intervenant dans l'incinérateur. Suite aux processus de fusion et de sublimation, une partie des éléments sont évaporés (éléments volatils) au niveau du four ou sont entraînés (pour les plus réfractaires) sous forme particulaire dans les fumées (gaz + particules). Les éléments évaporés vont condensés dans le système, majoritairement au niveau de la trémie 2. Ces phases condensées comme les phases entraînées sous forme particulaire, vont être transportées et distribuées dans l'incinérateur, en fonction de la taille des particules. La condensation étant par essence un processus de surface, il n'est donc pas surprenant de voir le particulaire fin enrichis en éléments volatils transportés sur de plus longues distances dans l'incinérateur et se concentrer majoritairement dans le REFION CL.

3. Le comportement isotopique des éléments

Complémentaire de l'étude minéralogique et chimique, une étude isotopique du Pb, Cd et Zn pour mieux appréhender le comportement des métaux lourds au sein de l'incinérateur, et notamment l'influence des processus d'évaporation / condensation sur leur composition isotopique a été entrepris. Pour ce faire, les compositions isotopiques des métaux (Pb, Cd et Zn) dans les différentes cendres, les solutions de lessivage et les résidus de lessivage ont été analysées. Pour le Pb et le Zn, les autres effluents de l'UVE (MIOM et émissions) ont également été caractérisés. L'échantillon de décolmatage a également été analysé pour sa composition isotopique de Zn. De plus, une série d'expérience d'évaporation à 1500°C a été réalisée pour documenter le fractionnement isotopique associé à l'évaporation pour le zinc.

3.1. Le comportement isotopique du Pb dans les effluents de l'UVE

Les cendres et les REFIOM

Les résultats obtenus sur la composition isotopique de Pb des cendres de chaque trémie prélevées entre juillet 2002 et octobre 2003 sont reportés dans le Tableau IV - 2 et illustrés dans la Figure IV - 18 et la Figure IV - 19. La composition isotopique moyenne du Pb des cendres est de $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.152 \pm 0.05$ (Figure IV - 18). Cette valeur est similaire aux rapports $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ déjà observés pour ce type de matériaux en France (Carignan et al., 2005; Deboudt et al., 1999; Monna et al., 1997). Le calcul de la valeur moyenne effectué uniquement sur les REFIOM (CL) donnent un rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de 1.151 ± 0.007 ($n = 12$). La variation maximale mesurée entre les cendres des différentes trémies au sein d'un même jour de prélèvement est de 0.004 sur le rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Si cette variation est analytiquement significative, le manque de systématique d'un jour à l'autre, ne permet pas de discuter de ces variations. Les différentes compositions isotopiques de Pb mesurées pour les différents jours montrent également des variations analytiquement significatives (jusqu'à 0.006 pour le rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$).

Tableau IV - 2 : Composition isotopique du Pb dans les cendres des différentes trémies et REFION pour les différents jours de prélèvements.

Trémie	Date	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}_{2003}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}_{2003}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}_{2003}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}_{2003}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}_{2003}$
1	09/07/2002	2.1077	1.1532	37.947	15.613	18.004
2	09/07/2002	2.1084	1.1528	37.944	15.611	17.997
3	09/07/2002	2.1087	1.1521	37.939	15.617	17.992
4	09/07/2002	2.1077	1.1536	37.950	15.608	18.006
5	09/07/2002	2.1063	1.1543	37.957	15.612	18.020
1	06/08/2002	2.1101	1.1517	37.913	15.602	17.968
2	06/08/2002	2.1132	1.1486	37.852	15.595	17.912
3	06/08/2002	2.1111	1.1506	37.904	15.604	17.954
4	06/08/2002	2.1131	1.1489	37.876	15.602	17.924
5	06/08/2002	2.1138	1.1480	37.856	15.600	17.909
CL	06/08/2002	2.1117	1.1499	37.884	15.601	17.940
Bi	06/08/2002	2.1106	1.1512	37.927	15.609	17.969
1	08/08/2002	2.1110	1.1505	37.907	15.607	17.957
2	08/08/2002	2.1103	1.1516	37.930	15.608	17.974
3	08/08/2002	2.1095	1.1510	37.858	15.592	17.946
4	08/08/2002	2.1117	1.1497	37.890	15.607	17.943
5	08/08/2002	2.1128	1.1485	37.860	15.603	17.919
CL	08/08/2002	2.1120	1.1497	37.888	15.604	17.940
Bi	08/08/2002	2.1130	1.1487	37.868	15.602	17.922
1	09/08/2002	2.1105	1.1501	37.877	15.605	17.947
2	09/08/2002	2.1108	1.1505	37.902	15.607	17.956
3	09/08/2002	2.1109	1.1502	37.890	15.605	17.950
4	09/08/2002	2.1118	1.1495	37.881	15.605	17.938
5	09/08/2002	2.1108	1.1502	37.877	15.602	17.945
CL	09/08/2002	2.1119	1.1490	37.859	15.602	17.927
Bi	09/08/2002	2.1116	1.1492	37.864	15.604	17.932
1	14/08/2002	2.1116	1.1498	37.873	15.598	17.935
2	14/08/2002	2.1097	1.1520	37.924	15.604	17.976
3	14/08/2002	2.1099	1.1520	37.938	15.608	17.981
4	14/08/2002	2.1104	1.1513	37.917	15.606	17.967
5	14/08/2002	2.1111	1.1507	37.906	15.605	17.956
CL	14/08/2002	2.1114	1.1496	37.853	15.595	17.927
Bi	14/08/2002	2.1139	1.1469	37.811	15.595	17.887
1	25/07/2003	2.1051	1.1545	37.931	15.608	18.019
2	25/07/2003	2.1063	1.1541	37.947	15.610	18.016
3	25/07/2003	2.1057	1.1544	37.936	15.606	18.016
4	25/07/2003	2.1050	1.1551	37.957	15.611	18.032
5	25/07/2003	2.1053	1.1544	37.933	15.608	18.018
CL	25/07/2003	2.1011	1.1576	37.956	15.608	18.068
Bi	25/07/2003	2.1073	1.1535	37.917	15.601	17.986
1	15/01/2003	2.1023	1.1564	37.917	15.601	18.041
2	15/01/2003	2.1053	1.1545	37.915	15.604	18.014
3	15/01/2003	2.1058	1.1544	37.902	15.606	18.015
5	15/01/2003	2.1045	1.1546	37.899	15.602	18.014
CL	15/01/2003	2.1018	1.1573	37.972	15.610	18.066
CL	16/10/2003	2.1087	1.1532	37.951	15.607	17.997

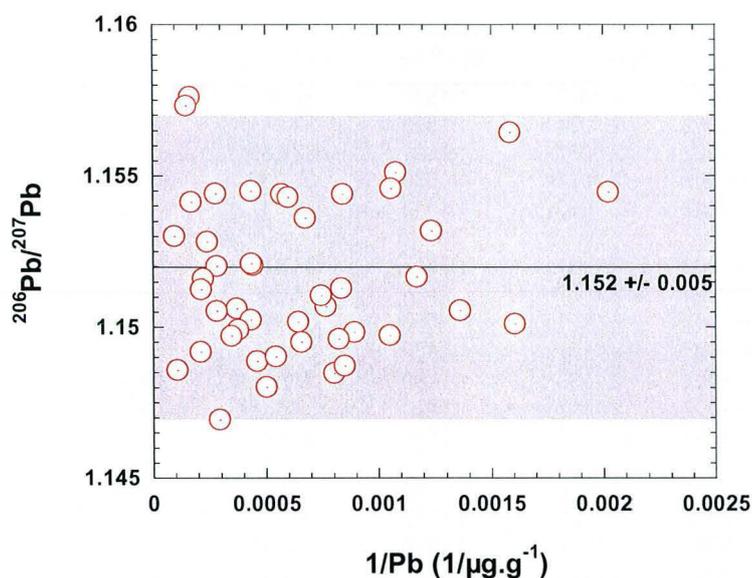


Figure IV - 18 : Rapport isotopique $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ en fonction de la concentration dans les échantillons de cendres volantes et REFIOU exception faites des échantillons issus des REFIOU du filtre au bicarbonate de sodium. Aucune corrélation n'est visible entre la composition isotopique et la concentration de Pb. La moyenne du rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ calculée sur tous les échantillons est de 1.152 ± 0.005 (2*écart type). L'erreur analytique est incluse dans le point.

La composition isotopique de Pb semble être devenue en moyenne plus radiogénique dans les cendres de 2003 ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.155 \pm 0.002$, $n = 12$) que dans celles de 2002 ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.151 \pm 0.003$, $n = 33$) mais Ces variations ne montrent pas de systématique et aucune relation entre la concentration et le rapport isotopique n'est observée. De plus, l'analyse d'un REFIOU (CL) d'un troisième prélèvement de 2003 (16/10/2003, Tableau IV - 2) montre une composition isotopique comparable aux cendres de 2002.

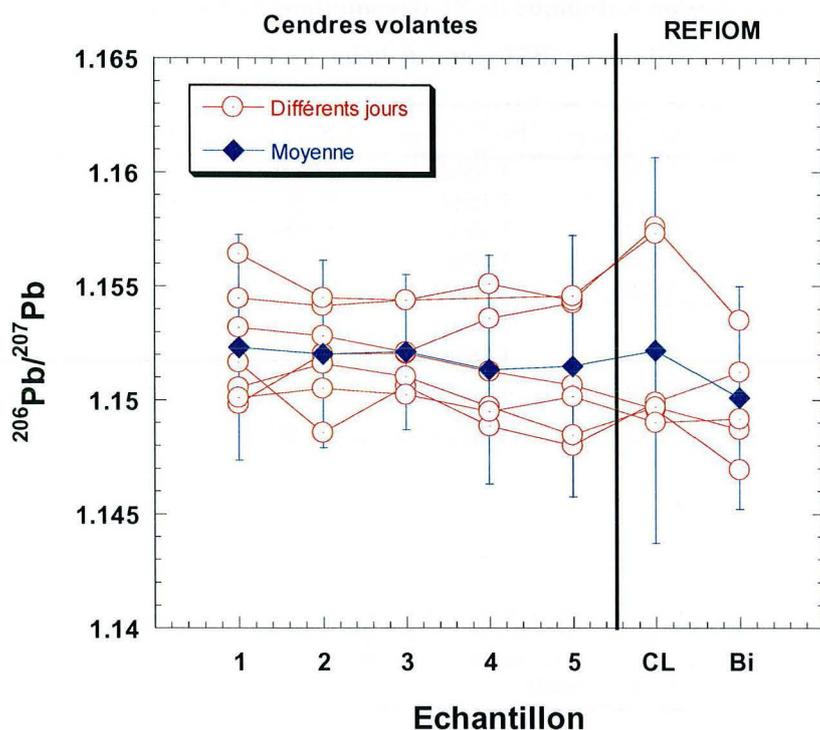


Figure IV - 19 : Rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ mesuré dans les échantillons de l'incinérateur. L'écart type sur la moyenne de la composition isotopique des différents jours reflète la variabilité. Il n'y a cependant pas de variation systématique entre les échantillons.

Les solutions de lessivage et les résidus de lessivage

L'analyse des compositions isotopiques de Pb des solutions de lessivage successifs d'une même cendre totale (25/07/03) dans le temps (Figure IV - 20) a été effectuée, ainsi que celle du résidu de ces expériences après 24 heures de lessivage. Les solutions de lessivage des cendres des trémies 1 à 5 prélevées le 25/07/03 ainsi que trois de leurs résidus ont également été mesurés (Tableau IV - 3).

Tableau IV - 3 : Composition isotopique de Pb des solutions de lessivage et des résidus de lessivage pour les cendres des différentes trémies 1 à 5 prélevées le 25/07/03.

Trémie	25/07/2003	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}_{2003}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}_{2003}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}_{2003}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}_{2003}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}_{2003}$
1		2.1056	1.1542	37.876	15.590	17.994
2	Solutions	2.1072	1.1534	37.909	15.602	17.995
3	de	2.1072	1.1532	37.886	15.596	17.985
4	lessivage	2.1076	1.1532	37.901	15.605	17.996
5		2.1067	1.1538	37.904	15.604	18.005
1	Résidu de	2.1071	1.1536	37.917	15.604	18.000
2	lessivage	2.1082	1.1532	37.93866	15.613	18.006
3		2.1078	1.1529	37.88814	15.599	17.985

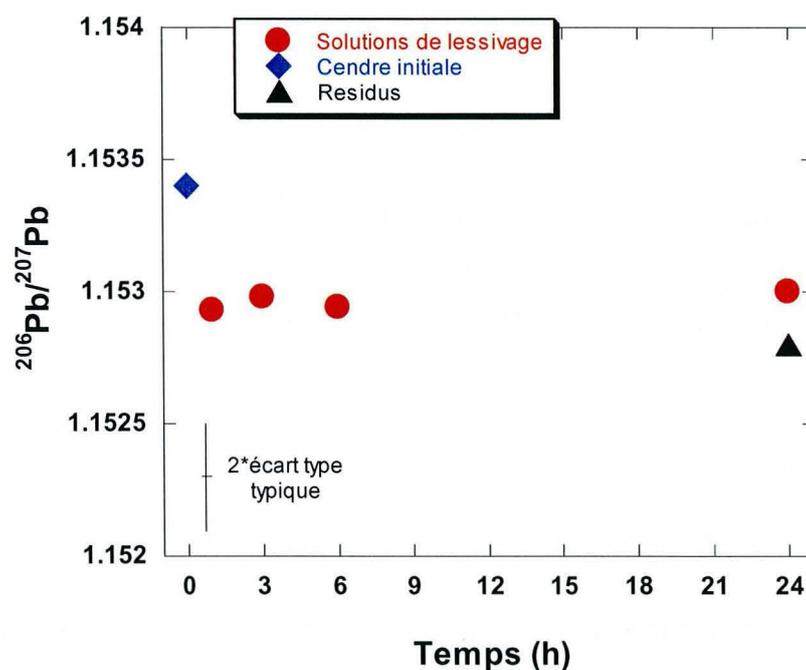


Figure IV - 20 : Rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ dans les solutions de lessivage, dans un résidu associé et dans la cendre totale du 25/07/03 (autre aliquote) avant lessivage en fonction du temps de lessivage.

Les solutions de lessivage ne montrent pas de variation significative de la composition isotopique de Pb en fonction du temps de lessivage (Figure IV - 20). Le résidu de lessivage après 24 h possède la même composition isotopique de Pb que

la solution de lessivage aux incertitudes près. Toutefois les expériences de lessivage sont réalisées sur des aliquotes différentes d'un même échantillon suggérant que celui ci puisse être hétérogène.

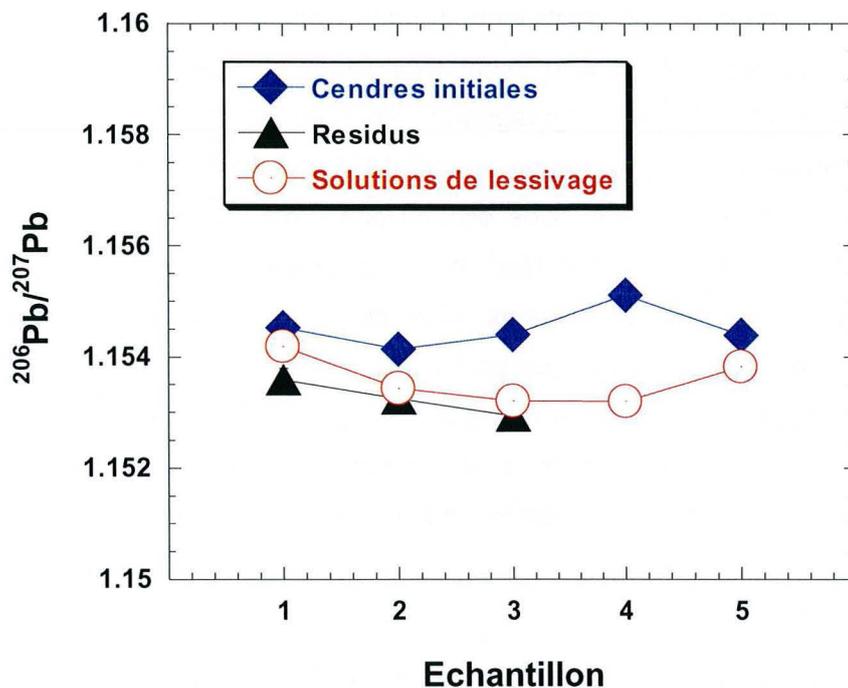


Figure IV - 21 : Rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ dans les solutions de lessivage des cendres du 25/07/03 et dans trois de leurs résidus. L'erreur analytique est incluse dans le point. La composition isotopique d'une autre aliquote des cendres initiales est reportée pour comparaison.

La composition isotopique du Pb mesurée pour les solutions de lessivage et les résidus associés (la Figure IV - 21) est également similaire, suggérant une homogénéité isotopique entre les phases solubles et insolubles. Par contre, la composition isotopique sur la cendre initiale montre une différence du rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ par rapport aux solutions de lessivage et aux résidus (Figure IV - 21). Ceci reflète une hétérogénéité du matériel de départ entre les différentes prises d'essais.

Les émissions et les MIOM

Les compositions isotopiques des solutions de barbotage (phase gazeuse) et d'une phase particulaire associée à une des solutions de barbotage sont reportées dans le Tableau IV - 4 et illustrée dans la Figure IV - 22. Le rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ des solutions de barbotage des différents jours de prélèvement varie de 1.1321 à 1.1592, indiquant une hétérogénéité dans la composition isotopique de Pb. De plus, la phase particulaire du 30/08/2002 révèle un rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ significativement différent de la phase gazeuse prélevée le même jour (1.1671 contre 1.1498 respectivement, Figure IV - 22, Tableau IV - 4). Ces échantillons prélevés sur 1 h - 1 h 30 mn échantillonnent $\sim 0.1\text{Nm}^3$ et $2\text{-}3\text{ Nm}^3$ pour la phase gazeuse et particulaire respectivement. Dans le même temps, plus de 40000 Nm^3 sont éjectés de la cheminée. L'hétérogénéité isotopique parfois observée pour les émissions indique que celles ci puissent être influencées par un signal ponctuel (effet "pépité"). La différence entre la phase gazeuse et particulaire prélevée simultanément reflète bien ce problème d'effet pépité et montre l'hétérogénéité isotopique des matériaux incinérés.

Tableau IV - 4 : Composition isotopique de Pb des émissions de l'UVE (phase gazeuse (solutions de barbotage) et phase particulaire) et des MIOM.

Echantillon	Date	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}_{2003}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}_{2003}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}_{2003}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}_{2003}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}_{2003}$
Phase gazeuse	30/08/2002	2.1086	1.1498	37.789	15.591	17.927
Solutions de Barbotage	26/05/2003	2.1260	1.1321	37.485	15.580	17.637
	12/06/2002	2.1111	1.1511	37.947	15.635	17.998
	12/12/2002	2.1017	1.1592	37.763	15.530	18.002
	19/03/2002	2.1077	1.1531	38.029	15.674	18.074
Phase particulaire	30/08/2002	2.0800	1.1671	37.979	15.646	18.260
MIOM	01/03	2.1011	1.1559	37.904	15.606	18.040
MIOM	02/03	2.1245	1.1366	37.630	15.584	17.712
MIOM	10/02	2.1159	1.1456	37.809	15.598	17.869

La valeur moyenne des émissions (gaz + particules) donne un rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (1.152 ± 0.023), similaire à la moyenne de toutes les cendres (1.152 ± 0.005) et des REFIOM (CL) (1.151 ± 0.007). Cette valeur peut être considérée comme représentative de la valeur des émissions de l'incinérateur. Toutefois, compte

tenu de l'hétérogénéité ponctuelle, ce sont les REFIOM, qui seront considérés comme représentatifs de la signature isotopique des émissions atmosphériques de l'UVE.

Le plomb ne montre pas de variations significatives ou systématiques de sa composition isotopique entre les cendres des différentes trémies et les REFIOM, ni même entre les solutions de lessivage et les résidus associés que ce soit dans le temps ou l'espace. Ceci implique que le Pb ne connaît pas de variation significative entre les différentes espèces condensées et réfractaires héritées.

Il faut cependant noter que la composition isotopique des différents MIOM est plus beaucoup plus variable avec des rapports $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ allant de 1.1366 à 1.1559. Ces résultats sont surprenants car ces matériaux, plus concentrés en Pb que les solutions de barbotages et les phases particulaires à l'émission, devraient être moins sensibles à un effet "pépité". De plus, leur échantillonnage (un échantillon = 1kg / jour pendant un mois) conduit à une bonne homogénéité de ces matériaux. Il n'en demeure pas moins que cette hétérogénéité est réelle et doit refléter une certaine catégorie de produits ayant des compositions isotopiques très variables comme les canettes métalliques ou les boîtes de conserves.

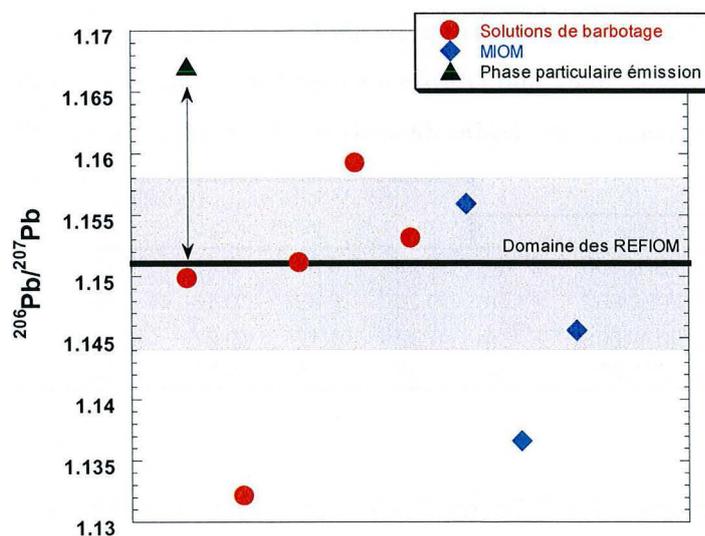


Figure IV - 22 : Rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ dans des échantillons de phase gazeuse et dans un échantillon de phase particulaire associé à un prélèvement gazeux, prélevés directement à la cheminée de l'UVE.

3.2. Le comportement isotopique du Cd et du Zn dans les effluents de l'UVE

3.2.1. Le cadmium

La composition isotopique du Cd a été mesurée dans les cendres des trémies 1 à 5 et les REFION prélevées à deux jours différents (06/08/02 et 25/07/03) ainsi que dans les solutions de lessivage des cendres des différentes trémies du 25/07/03 et les résidus associés. Les solutions de lessivage dans le temps (1, 3, 6 et 24 h) de la cendre totale du 25/07/03 ont également été analysées.

Les cendres non lessivées des différentes trémies ne montrent pas des valeurs de $\delta^{114}\text{Cd}$ homogènes. En revanche, des variations du $\delta^{114}\text{Cd}$ similaires pour les deux jours étudiés sont observées (Figure IV - 23). La variation du $\delta^{114}\text{Cd}$ mesurée dans les deux cas est de l'ordre de 1 ‰ (Tableau IV - 5), ce qui représente de fortes variations à l'échelle des matériaux terrestres naturels, ces derniers étant relativement homogènes (Cloquet et al., 2005; Rosman et DeLaeter, 1975; Wombacher et al., 2003).

Tableau IV - 5 : Composition isotopique du Cd ($\delta^{114}\text{Cd}$, ‰) dans les cendres des différentes trémies pour deux jours différents (25/07/03 et 06/08/02), et dans les solutions de lessivage et les résidus de lessivage des cendres du 25/07/03.

Echantillon	Date		Trémie						
			1	2	3	4	5	CL	Bi
Cendres	25/07/2003	$\delta^{66}\text{Zn}$	-0.28	0.87	0.49	-0.07	-	-	0.00
Cendres	06/08/2002	$\delta^{66}\text{Zn}$	-0.20	0.82	0.16	0.09	0.09	0.30	-0.07
Solutions less.	25/07/2003	$\delta^{66}\text{Zn}$	0.39	1.17	0.27	0.49	0.33	-	-
Résidus less.	25/07/2003	$\delta^{66}\text{Zn}$	-0.35	0.43	0.57	0.23	0.59	-	-

Cette variation du $\delta^{114}\text{Cd}$ de 1,1 ‰ est observée entre les cendres de la trémie 1 ($\delta^{114}\text{Cd} = -0.25$ ‰) et celles de la trémie 2 ($\delta^{114}\text{Cd} = 0.85$ ‰) (Figure IV - 23) avec une composition plus riche en isotopes lourds pour les cendres de la trémie 2. La majorité des autres cendres ne montrent pas de variations significatives de leur

composition isotopique de Cd avec des valeurs intermédiaires entre celles des cendres de la trémie 1 et 2.

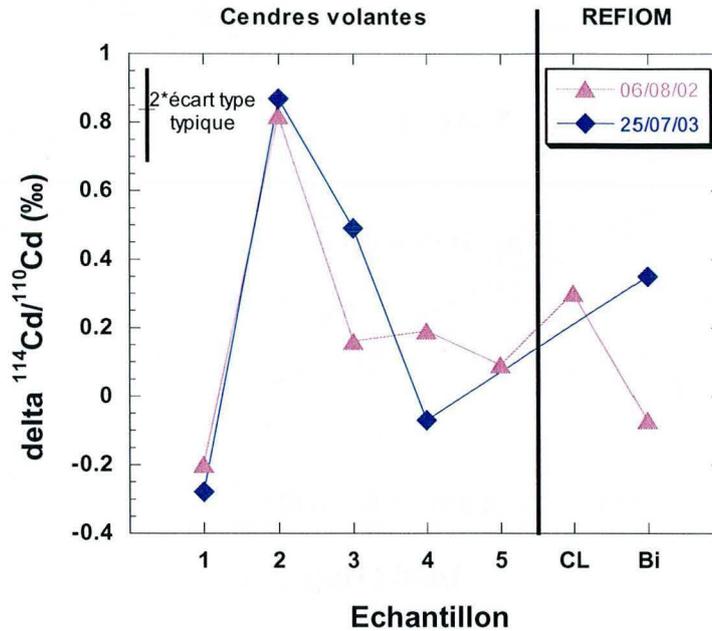


Figure IV - 23 : Composition isotopique de Cd dans les échantillons issus de l'UVE de Metz pour deux jours de prélèvement différents.

La composition isotopique du Cd des cendres est corrélée avec la concentration en Cd (Figure IV - 24) mais n'évoque pas un mélange simple. Un mélange binaire peut expliquer les compositions des cendres des trémies 1, 3, 4, 5 du 06/08/02 et 1, 4 du 25/07/03. Un autre mélange binaire peut expliquer les cendres des trémies 2 du 06/08/02 et 25/07/03 et la cendre de la trémie 3 du 25/07/03. Au minimum trois composantes sont donc requises pour expliquer les compositions élémentaires et isotopiques des cendres prélevées dans les différentes trémies.

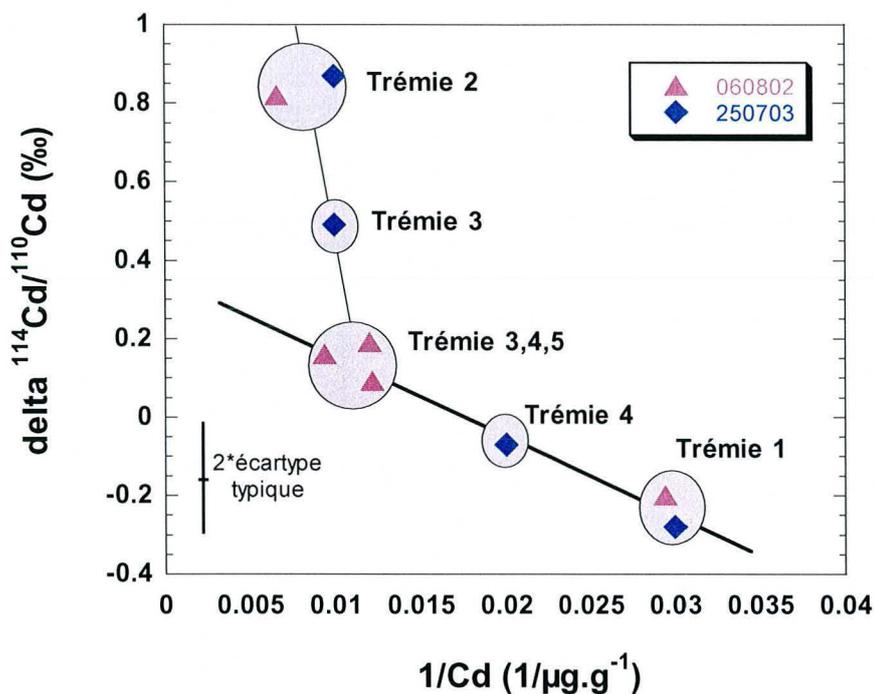


Figure IV - 24 : Composition isotopique du Cd en fonction de la concentration en Cd dans les échantillons de cendres des trémies 1 à 5.

Les solutions successives de lessivage de la cendre totale du 25/07/03 ont été analysées pour leur composition isotopique de Cd. Le $\delta^{114}\text{Cd}$ de ces solutions ne montre pas de variation significative en fonction du temps de lessivage (Figure IV - 25). suggérant que les espèces solubles ont la même composition isotopique en Cd.

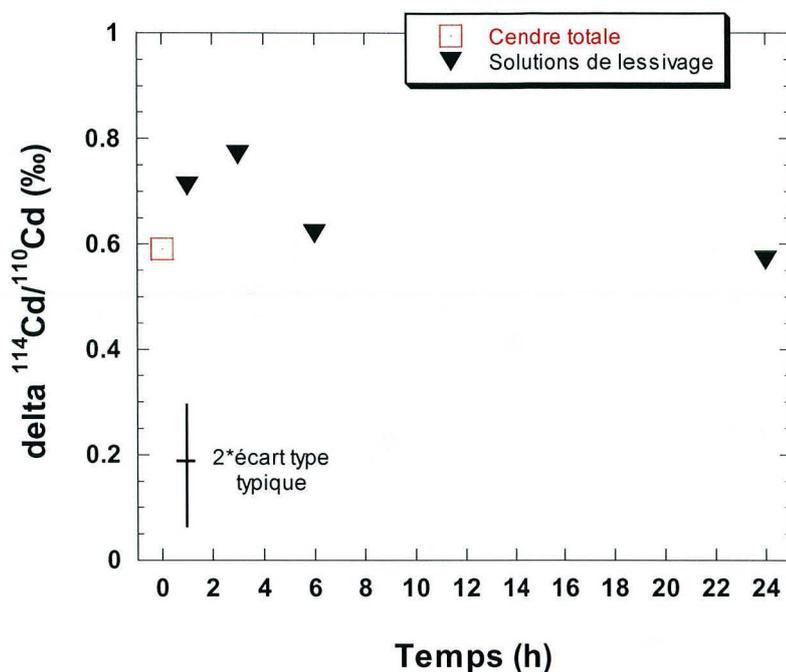


Figure IV - 25 : Composition isotopique du Cd dans les solutions de lessivage de la cendre totale du 25/07/03 en fonction du temps de lessivage de la cendre La composition isotopique de la cendre totale est reportée pour comparaison.

Les solutions de lessivage des cendres des différentes trémies et des résidus correspondants du 25/07/03 ont également été analysées pour leur composition isotopique en Cd. Les profils pour les solutions de lessivage et de leurs résidus sont similaires, la variation maximale du $\delta^{114}\text{Cd}$ étant située comme pour les cendres non lessivées, entre les trémies 1 et 2 (Figure IV - 24). Néanmoins, les $\delta^{114}\text{Cd}$ des solutions de lessivage et des résidus de lessivage des cendres des trémies 1 et 2 n'ont pas la même composition isotopique. Le $\delta^{114}\text{Cd}$ de la solution de lessivage est enrichie en isotopes lourds comparativement au résidu et à la cendre initiale; le résidu de lessivage montrant, quant à lui, un $\delta^{114}\text{Cd}$ appauvri en isotopes lourds par rapport à la cendre initiale. En revanche, le $\delta^{114}\text{Cd}$ des solutions de lessivage et des résidus des cendres des autres trémies (3, 4 et 5) sont similaires aux incertitudes près. Les compositions isotopiques du Cd des solutions de lessivage et des résidus

de ces 3 trémies se rapprochent de la composition isotopique de la solution de lessivage de la trémie 1 et de la composition isotopique de la cendre initiale dans ces mêmes trémies.

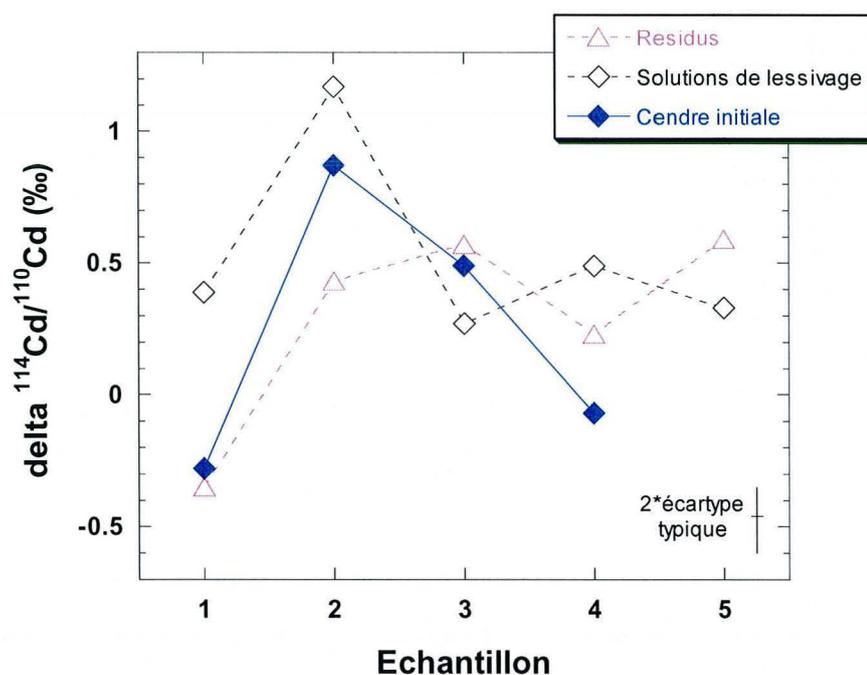


Figure IV - 26 : Composition isotopique de Cd de la cendre initiale, de la solution de lessivage et du résidu associé du 25/07/03 pour chaque trémie.

3.2.2. Le Zinc

La composition isotopique du Zn a été mesurée dans les cendres des différentes trémies prélevées à trois jours différents (15/01/03, 06/08/02 et 25/07/03) et dans les solutions de lessivage et les résidus correspondants des cendres des trémies 1 à 5 du 25/07/03. Les solutions de lessivage dans le temps de la cendre totale du 25/07/03 ont également été analysées. La caractérisation isotopique a aussi été effectuée sur l'échantillon de décolmatage prélevé dans les cendres de la trémie 2 et les autres effluents (phase gazeuse et particulaire des émissions et

MIOM). Enfin, il a été possible d'analyser la composition isotopique du Zn pour les cendres résiduelles des expériences d'évaporation.

Les cendres et les REFIO

Les compositions isotopiques du Zn des cendres des différentes trémies et des REFIO ne sont pas homogènes mais montrent des profils de $\delta^{66}\text{Zn}$ similaires pour les trois jours d'échantillonnage (Figure IV - 27). Les variations isotopiques du Zn mesurées pour les cendres de chaque jour sont assez faibles, de l'ordre de 0.4 à 0.5 ‰ pour le rapport $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$. Comme pour le Cd, la variation la plus importante est enregistrée entre les cendres des trémies 1 et 2, la cendre de la trémie 2 montrant un enrichissement en isotopes lourds. Si l'amplitude de la variation reste la même pour les différents jours, la composition isotopique n'est pas systématiquement la même. Ainsi l'échantillon du 15/01/03 possède une composition isotopique du Zn plus appauvrie en isotopes lourds que les deux autres jours et ce sur les cendres des deux premières trémies.

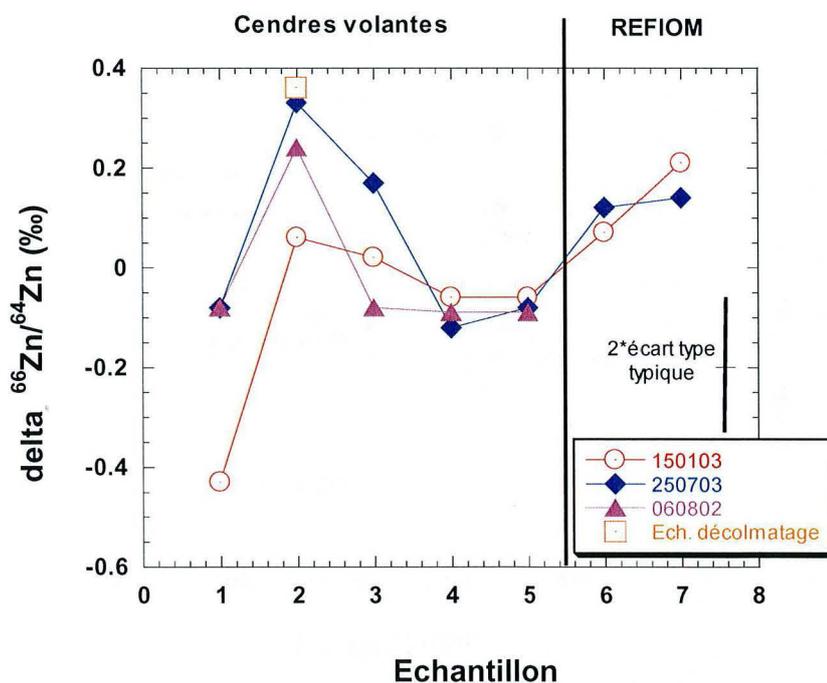


Figure IV - 27 : Composition isotopique de Zn dans les échantillons issus de l'UVE de Metz pour trois jours de prélèvement différents.

Tableau IV - 6 : Composition isotopique du Zn ($\delta^{66}\text{Zn}$, ‰) dans les cendres des différentes trémies pour trois jours différents (25/07/03, 15/01/03 et 06/08/02), et dans les solutions de lessivage et les résidus de lessivage des cendres du 25/07/03.

Echantillon	Date	$\delta^{66}\text{Zn}$	Trémie					CL	Bi
			1	2	3	4	5		
Cendres	15/01/2003	$\delta^{66}\text{Zn}$	-0.43	0.06	0.02	-0.06	-0.06	0.07	0.21
Cendres	25/07/2003	$\delta^{66}\text{Zn}$	-0.08	0.33	0.17	-0.12	-0.08	0.12	0.14
Cendres	06/08/2002	$\delta^{66}\text{Zn}$	-0.08	0.24	-0.08	-0.09	-0.09	-	-
Solutions less.	25/07/2003	$\delta^{66}\text{Zn}$	0.00	0.58	0.06	-0.13	0.16	-	-
Résidus less.	25/07/2003	$\delta^{66}\text{Zn}$	-0.36	0.11	-0.12	-0.22	-0.44	-	-

La composition isotopique du Zn des cendres des trémies 1 à 5 est corrélée à la concentration du Zn (Figure IV - 28). Cette corrélation est moins nette que la corrélation observée pour le Cd (Figure IV - 24), mais suggère des mélanges entre une phase enrichie à la fois en isotopes lourds et en concentration et une autre appauvrie en isotopes lourds et en concentration pour chaque jour de prélèvement. La différence entre le Cd et le Zn peut être expliquée par des sources différentes entre les éléments et / ou des sources plus variées pour le Zn

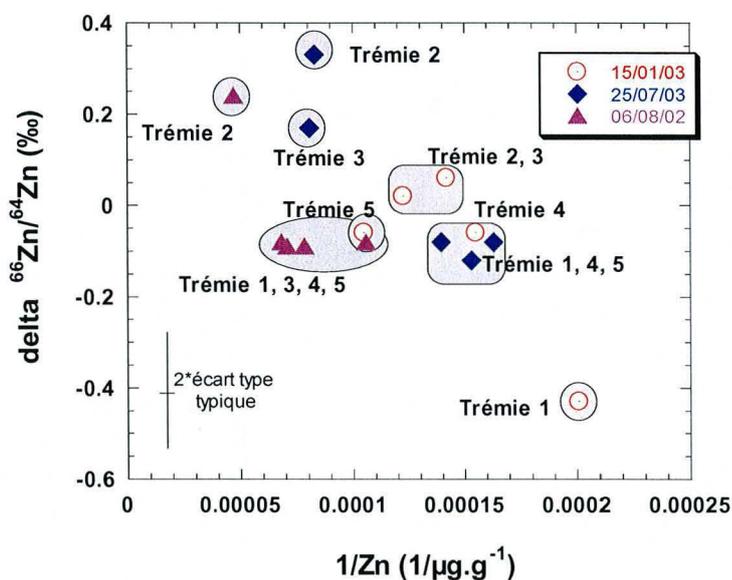


Figure IV - 28 : Composition isotopique du Zn en fonction de la concentration en Zn dans les cendres des trémies 1 à 5.

Les solutions de lessivage dans le temps (1, 3, 6 et 24 h) ont un $\delta^{66}\text{Zn}$ systématiquement supérieur à la cendre totale. Toutefois, ces expériences étant réalisées sur des aliquotes différentes et compte tenu de l'incertitude sur la mesure les variations ne sont pas interprétables.

Les compositions isotopiques du Zn pour les solutions de lessivage et les résidus de lessivage sont reportés dans le Tableau IV - 6 et illustrés dans la Figure IV - 30. Le $\delta^{66}\text{Zn}$ des solutions de lessivage montre une variation maximale de l'ordre de 0.5 ‰. Cette variation est due à l'enrichissement en isotopes lourds de la solution de lessivage de la cendre de la trémie 2, les autres solutions de lessivage ayant un $\delta^{66}\text{Zn}$ homogène autour de 0 ‰. Les résidus de lessivage montrent également une variation maximale de l'ordre de 0.5 ‰ pour le rapport $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ qui est enregistrée par le résidu de lessivage de la cendre de la trémie 2. Les solutions de lessivage et leur résidu mettent en évidence une variation de $\delta^{66}\text{Zn}$ similaire et équivalente à celle déjà observée pour les cendres des différentes trémies.

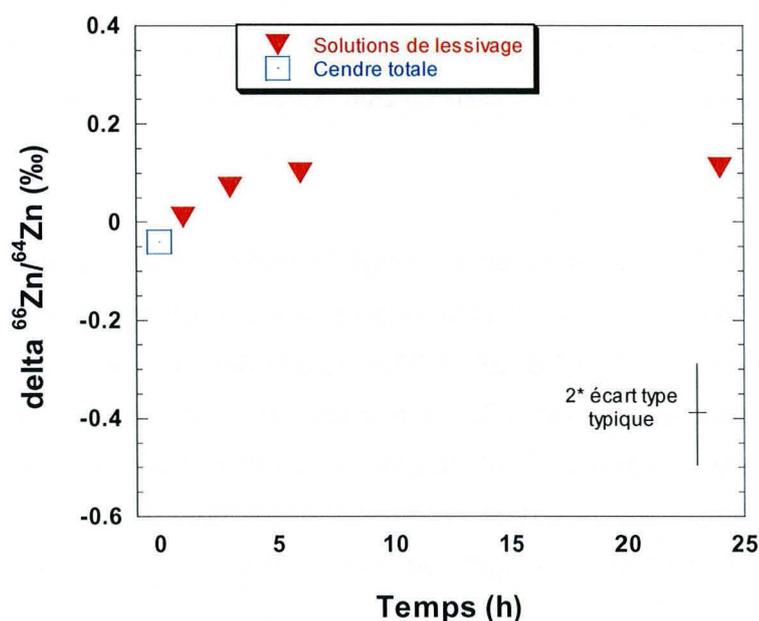


Figure IV - 29 : Composition isotopique du Zn dans les solutions de lessivage successifs de la cendre totale du 25/07/03 en fonction du temps. Chaque matériel analysé est représentatif d'une aliquote différente.

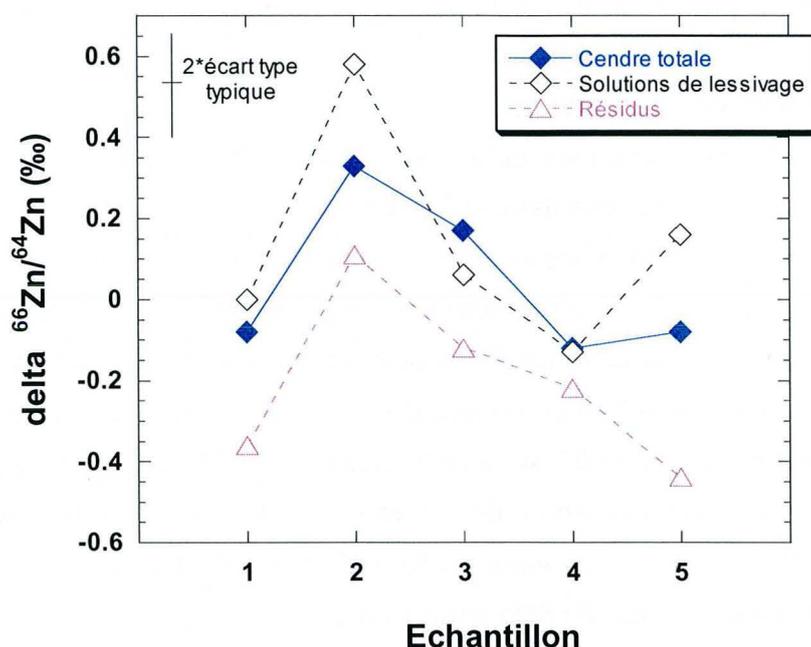


Figure IV - 30 : Composition isotopique de Zn de la cendre totale, de la solution de lessivage et du résidu associé du 25/07/03 pour chaque trémie.

Enfin, l'échantillon de décolmatage échantillonné au niveau de la trémie 2, le 15/01/03, révèle un $\delta^{66}\text{Zn} = 0.36 \text{ ‰}$ (Figure IV - 27). Cette valeur ressemble à celle des cendres de la trémie 2 du 25/07/03 et du 06/08/02 mais est plus élevée que la cendre correspondante du 15/01/03. La relation entre cet échantillon et la cendre correspondante est similaire à celle observée entre la solution de lessivage et la cendre correspondante au niveau de la trémie 2. C'est donc bien dans les phases condensées qu'il faut chercher l'origine de l'enrichissement en isotopes lourds des cendres de la trémie 2.

Les émissions et les MIOM

Les compositions isotopiques du Zn obtenues, pour les phases gazeuses et la phase particulaire à l'émission de la cheminée, montrent une grande hétérogénéité (Tableau IV - 7), leur $\delta^{66}\text{Zn}$ variant de 0.16 ‰ à 0.63 ‰ et la phase particulaire ayant un $\delta^{66}\text{Zn}$ intermédiaire de 0.31 ‰. Cette hétérogénéité ponctuelle suggère que ces phases gazeuses et particulaires des émissions soient soumises aux effets "pépites". Elles vont donc être moins représentatives de la composition isotopique moyenne de l'UVE que les REFIOM. C'est donc le $\delta^{66}\text{Zn} = 0.13 \pm 0.12$ ‰ des REFIOM qui sera considéré comme la composition isotopique moyenne des émissions atmosphériques de l'UVE.

Tableau IV - 7 : Composition isotopique de Zn d'un échantillon de la phase particulaire et de trois échantillons de la phase gazeuse des émissions de l'UVE.

Echantillon	date	$^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$	$^{68}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$	$^{67}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$
Phase particulaire	30/08/2002	0.31	0.48	0.33
Solutions	26/05/2003	0.16	0.56	-
de	19/03/2002	0.18	0.45	0.25
barbotage	12/12/2002	0.63	1.09	0.79

Les trois MIOM déjà analysés pour la composition isotopique du Pb, donnent un $\delta^{66}\text{Zn}$ homogène avec une moyenne de $0.04 \text{ ‰} \pm 0.05 \text{ ‰}$ (Tableau IV - 8), ce qui s'oppose à l'observation effectuée sur le Pb qui lui présentait une hétérogénéité. Le Pb indiquant clairement des différences de source, tout laisse à penser que le Zn restant dans les résidus après incinération est homogène contrairement au Zn qui est parti dans les fumées, reflété par l'hétérogénéité des émissions gazeuses et particulaires à la cheminée de l'UVE.

Tableau IV - 8 : Composition isotopique de Zn de 3 MIOM

Date	$^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$	$^{68}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$	$^{67}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$
01/03	0.02	0.17	0.21
02/03	0.06	0.22	0.21
10/02	0.06	0.01	-0.08
Moyenne	0.04	0.13	0.11
2 * ecart type	0.05	0.21	0.34

Test de fractionnement isotopique du Zn à l'évaporation

Pour ces expériences, 2 grammes d'échantillons (25/07/03) ont été placés dans un creuset en alumine avant d'être introduits dans un four à mouffles. Les échantillons ont ensuite été chauffés à des températures de 1500°C pendant des durées variables (4, 8, 16 et 24 h). La température de 1500°C représente un extrême pouvant être atteint dans le four de combustion et contrôlant en partie l'évaporation. Le Pb ne montrant pas de fractionnement isotopique et le Cd ayant un comportement très volatil dans les conditions de l'incinérateur, seul le Zn est susceptible de montrer des variations de sa composition isotopique à l'évaporation.

Le Zn du résidu d'évaporation (plus de 25 % des 7500 µg/g de départ) a été analysé pour sa composition isotopique (Tableau IV - 9) et varie en fonction du temps d'évaporation. Le $\delta^{66}\text{Zn}$ varie de 0.13 ‰ après 4 h d'évaporation à 0.46 ‰ après 16 h d'évaporation à 1500°C et possède une valeur intermédiaire de 0.19 ‰ après 8 h d'évaporation et 0.28 ‰ après 24 h d'évaporation.

Tableau IV - 9 : Composition isotopique du Zn dans les cendres du 25/07/03 ayant subi une évaporation à 1500°C pendant 4, 8, 16 et 24 heures.

Temps (h)	% évaporé	$\delta^{66}\text{Zn}$	$\delta^{68}\text{Zn}$	$\delta^{67}\text{Zn}$
0	0	-0.04	-0.04	-
4	57	0.13	0.41	0.37
8	65	0.19	0.69	0.37
16	73	0.46	1.12	0.86
24	57	0.28	0.74	0.43

La composition isotopique du Zn mesurée dans ces cendres résiduelles d'évaporation est corrélée avec le pourcentage du Zn évaporé de l'échantillon. Ceci suggère que l'évaporation du Zn depuis les cendres se fait à l'équilibre.

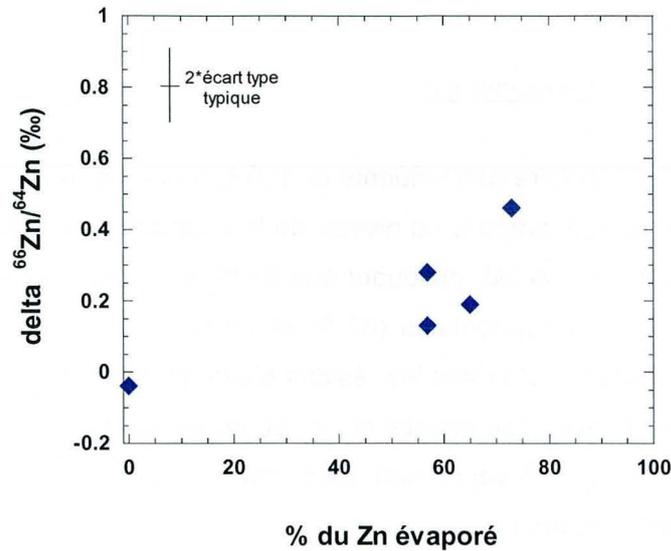


Figure IV - 31 : Composition isotopique du Zn dans les cendres résiduelles d'évaporation à 1500°C, en fonction du pourcentage du Zn évaporé.

3.2.3. Interprétations des compositions isotopiques des effluents

Le Pb ne montre pas de variation systématique de sa composition isotopique au sein des cendres prélevées aux différentes trémies. La composition isotopique des solutions de lessivage et celle du résidu est très similaire suggérant une homogénéité des phases solubles et insolubles dans les cendres des différentes trémies. En revanche, le Cd et le Zn montrent une composition isotopique variant suivant les trémies, avec un enrichissement en isotopes lourds au niveau de la trémie 2 (Figure IV - 23, Figure IV - 27). La plus grande variation de la composition isotopique du Cd et Zn est mesurée entre les cendres des trémies 1 et 2. La différence de composition isotopique s'élève à près de 1 ‰ pour le rapport $^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$ et à 0.5 ‰ pour le $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$. Une différence du même ordre de grandeur est également mesurée entre les solutions de lessivage et les résidus de lessivage

des cendres des mêmes trémies. Les fractionnements isotopiques du Zn ou du Cd peuvent s'expliquer par un fractionnement lors des processus d'évaporation - condensation. De tels processus peuvent avoir lieu au sein de l'incinérateur et être invoqués pour expliquer les variations de composition isotopique du Cd et du Zn.

L'évaporation

L'étude élémentaire des effluents de l'UVE a permis de constater que le Zn et le Cd étaient en partie évaporé au niveau de la chambre de combustion. Pour le Zn, 43 % restent dans les MIOM, indiquant que 57 % du Zn est évaporé, en bon accord avec nos données expérimentales (60 % et 75 % du Zn évaporé à 1500°C). Les analyses isotopiques du Zn dans les résidus d'évaporation montre un enrichissement en isotopes lourds avec l'augmentation du pourcentage de Zn évaporé (Figure IV - 31). Cette variation à l'évaporation peut être modélisée par une distillation de Rayleigh suivant l'équation :

$$R_1 = R_0 * F^{(\alpha-1)} \quad (1)$$

où R_0 et R_1 représentent respectivement le rapport initial et mesuré ($^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$ ou $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$) dans le résidu, F la proportion de l'élément évaporé et α le facteur de fractionnement à l'équilibre entre le solide et le gaz. Ce dernier montre une dépendance à la température mais n'est pas connu à 1500°C. Toutefois, il peut être estimé en injectant différentes valeurs dans l'équation (1) jusqu'à l'obtention d'un modèle cohérent avec les données. Pour une évaporation à 1500°C des cendres de l'UVE, le facteur de fractionnement calculé pour le $\delta^{66}\text{Zn}$ est $\alpha = 1.0003$ (Figure IV - 32). En extrapolant de façon linéaire ce facteur de fractionnement suivant sa dépendance à la température ($1/T^2$ (K)), le facteur de fractionnement calculé à 900°C (température moyenne de combustion des déchets) est $\alpha = 1.0007$. Le facteur de fractionnement calculé est nettement plus faible que celui de 1.0128 à 1100°C déterminé lors de l'évaporation du Zn d'un mélange fondu (Budd et al., 1999). Cette différence peut être liée au fait que les matériaux évaporés ne sont pas les mêmes et que les espèces mises en jeu dans l'un et l'autre cas sont différentes. Budd et al. (1999) invoque seulement du ZnO alors que dans les cendres d'incinération, le Zn

est porté par plusieurs phases dont au moins une n'est pas du ZnO mais plus probablement du ZnSO₄ et /ou du ZnCl₂.

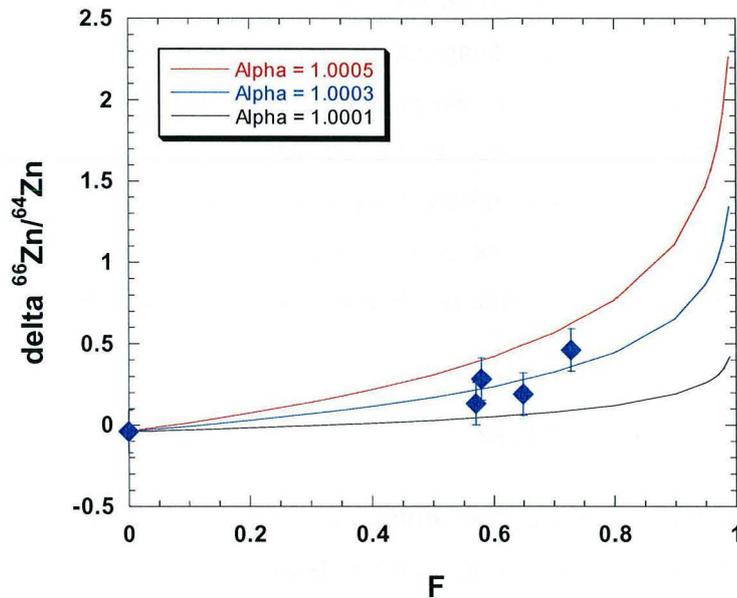


Figure IV - 32 : Variation de la composition isotopique de Zn de l'échantillon solide en fonction du taux d'évaporation du Zn. Les modélisations de l'évaporation à l'équilibre en fonction de différents coefficients de fractionnements sont reportées.

Compte tenu de la composition isotopique en Zn des MIOM, représentant les phases résiduelles d'évaporation, et des 57 % du Zn évaporé, l'application du facteur de fractionnement $\alpha = 1.0006$ à 900°C déterminé précédemment dans l'équation de Rayleigh, indique que ces matériaux avaient en moyenne un $\delta^{66}\text{Zn} = -0.6$ ‰ avant l'incinération. La variation terrestre négative la plus importante a été mesurée dans des matériaux organiques avec un $\delta^{66}\text{Zn} = -1$ ‰ (Viers et al., 2004). Cependant, des solutions de Zn fabriquées industriellement montrent des valeurs très négatives allant jusqu'à $\delta^{66}\text{Zn} = -9$ ‰ (Mason, 2003) suggérant qu'il soit possible que les OM, matériaux anthropiques, puissent avoir un $\delta^{66}\text{Zn}$ moyen de -0.6 ‰.

Pour le Cd, il n'a pas été possible d'estimer le facteur de fractionnement car tout le Cd des cendres est évaporé lorsqu'il est chauffé à 1500°C. De plus, les MIOM n'ont pas été caractérisés pour leur composition isotopique de Cd.

L'évaporation du Zn et du Cd au sein de l'incinérateur peut se faire autrement qu'à l'équilibre. Un autre type d'évaporation n'engendrant pas de fractionnement isotopique entre le gaz et le résidu est possible. Ce type d'évaporation n'obéissant pas à une évaporation à l'équilibre et ne pouvant pas être modélisée par une équation de Rayleigh peut être générée lorsque les processus d'évaporation se font plus rapidement que l'homogénéisation isotopique par diffusion (Young, 2000). Typiquement, ce type de phénomène est attendu lors de l'évaporation de solides.

La condensation

Le fractionnement isotopique entre une phase gazeuse et une phase condensée peut se faire soit à l'équilibre soit de façon cinétique.

Les fractionnements engendrés pendant la condensation à l'équilibre à haute température sont théoriquement très faibles. Les facteurs de fractionnement estimés précédemment dans les conditions de l'incinérateur ($P \sim 1$ bar et $T = 900^\circ\text{C}$) pour le rapport $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ sont $\alpha \leq 1.0006$, c'est à dire que la phase condensée est enrichie d'environ 0.6 ‰ par rapport à la phase gazeuse. Le facteur de fractionnement est suffisamment important pour engendrer des variations isotopiques significatives et mesurables étant donnée la précision analytique obtenue. La composition isotopique du condensat peut être calculée en utilisant la formule :

$$R_{cond} = \frac{R_{initial}}{f + \alpha_{eq} - f * \alpha_{eq}} \quad (2)$$

où R_{cond} est le rapport m1/m2 du condensat, $R_{initial}$ est le rapport m1/m2 initial du gaz, m étant la masse de l'isotope considéré, f est la fraction de l'élément restant dans le gaz et α_{eq} le facteur de fractionnement à l'équilibre entre le solide et le gaz.

Les fractionnements isotopiques cinétiques physiques, ne sont pas dépendant de la température. Ils résultent de la différence de processus rapide, incomplet ou unidirectionnels et sont expliqués par la vitesse de translation des éléments ou molécules. La composition isotopique du condensat cumulé par condensation cinétique partielle est calculée en utilisant la formule (Hoefs, 1997; Richter, 2004) :

$$R_{cond} = R_{initial} * \frac{1-f^\alpha}{1-f} \quad (3)$$

où R_{cond} représente le rapport $m1/m2$ du condensat, $R_{initial}$ le rapport $m1/m2$ initial du gaz, f est la fraction de l'élément restant dans le gaz et α le facteur de fractionnement cinétique :

$$\alpha = \sqrt{\frac{m2}{m1}} \quad (4)$$

où $m1$ et $m2$ représentent les masses des espèces considérées (par exemple pour le rapport $^{114}\text{Cd}^{35}\text{Cl}_2/^{110}\text{Cd}^{35}\text{Cl}_2$, $\alpha = 0.9891$).

Si la condensation se fait en système clos ("batch condensation"), la modélisation de l'évolution des composants peut se faire en utilisant la formule (Wombacher, 2002) :

$$R_{gaz} = \frac{R_{initial}}{f + \alpha(1-f)} \quad (5)$$

où R_{gaz} est le rapport $m1/m2$ dans le gaz, $R_{initial}$ le rapport initial dans le gaz, f est la fraction de gaz restant et α le facteur de fractionnement entre le solide et le gaz.

Le fractionnement théorique maximal (3) obtenu par condensation cinétique physique (18 ‰ pour le rapport $^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$) est important relativement aux fractionnements observés au sein de l'UVE et est bien supérieur au fractionnement

attendu à l'équilibre. Une modélisation de la composition isotopique du Cd d'un condensat lors des différents mécanismes de condensation est reportée sur la Figure IV - 33.

Compte tenu que 80 % du Cd et 72 % du Zn se retrouve dans le REFION issu du filtre au coke de lignite, les fractionnements isotopiques à l'équilibre ne permettent pas d'expliquer les données isotopiques tout en tenant compte de la répartition élémentaire. C'est donc de la condensation cinétique physique que peuvent provenir les fractionnements isotopiques mesurés dans les cendres des différentes trémies.

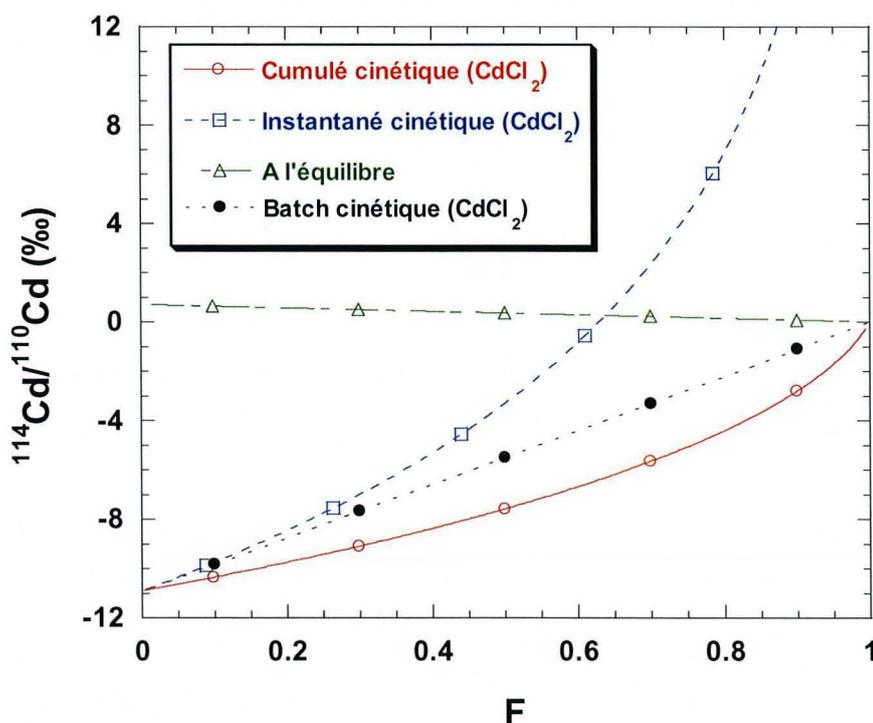


Figure IV - 33 : Exemple de fractionnement isotopique du rapport $^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$ dans le condensat, engendré par condensation à l'équilibre ou cinétique, en fonction de la fraction de Cd condensé (F).

Trois étapes principales sont nécessaires à partir d'un gaz homogène isotopiquement, provenant de l'évaporation des espèces chimiques lors de la

combustion des déchets. En considérant la concentration en Cd des cendres et celle des MIOM, presque la totalité du Cd passe sous forme gazeuse.

1) Un premier condensat, représentant moins de 0.1 % du Cd total, est formé de façon cinétique, avant ou au niveau de la trémie 1, puis n'interagit plus avec le gaz. Ce condensat possède une composition isotopique très appauvrie en isotopes lourds (-16 ‰ dans le cas du CdO par exemple) mais ne fait pas varier de façon significative la composition isotopique du gaz. Une petite fraction de ce condensat dans les cendres de la trémie 1 expliquerait leur $\delta^{114}\text{Cd}$ légèrement négatif.

2) Ensuite, les gradients de température étant très forts en s'éloignant du four et en se rapprochant des échangeurs de chaleur, la presque totalité de l'élément (> 99 %) est condensée (Batch condensation) entre les trémies 1 et 2, fixant ainsi la composition isotopique du condensat similaire à celle du gaz. Ce condensat doit être composé de CdSO_4 et / ou de CdCl_2 , ces phases étant les plus stables prédites par la thermodynamique et compatible avec les expériences de lessivage.

3) Le Cd gazeux restant (< 0.1 %) possède une composition isotopique très enrichie en isotopes lourds (+ 11 ‰ dans le cas de CdCl_2 par exemple). Ce gaz très fractionné doit condenser avant la trémie 2 car les cendres de cette dernière possèdent une composition isotopique enrichie en isotopes lourds par rapport aux autres cendres. Il est possible que ce gaz se soit condensé sur la plaque du premier échangeur de chaleur au-dessus de la trémie 2 (Figure IV - 34). C'est en effet au-dessus de cette trémie que l'échantillon de décolmatage a été retrouvé. Dans cet échantillon, la valeur $\delta^{66}\text{Zn}$ de 0.36 ‰ est encore plus élevée que les cendres de la trémie 2 du même jour, les cendres de cette trémie étant déjà enrichies en isotopes lourds par rapport aux autres cendres. Les observations suggèrent que l'échantillon de décolmatage de la trémie 2 comporte une fraction significative du dernier gaz condensé, très fractionné, dans le système d'évacuation des fumées de l'UVE.

Une illustration des différentes étapes de formation des condensats, permettant à la fois d'expliquer les variations de la composition isotopiques et de satisfaire la répartition du Cd dans les différentes cendres et REFIOM, est représentée dans la Figure IV - 34.

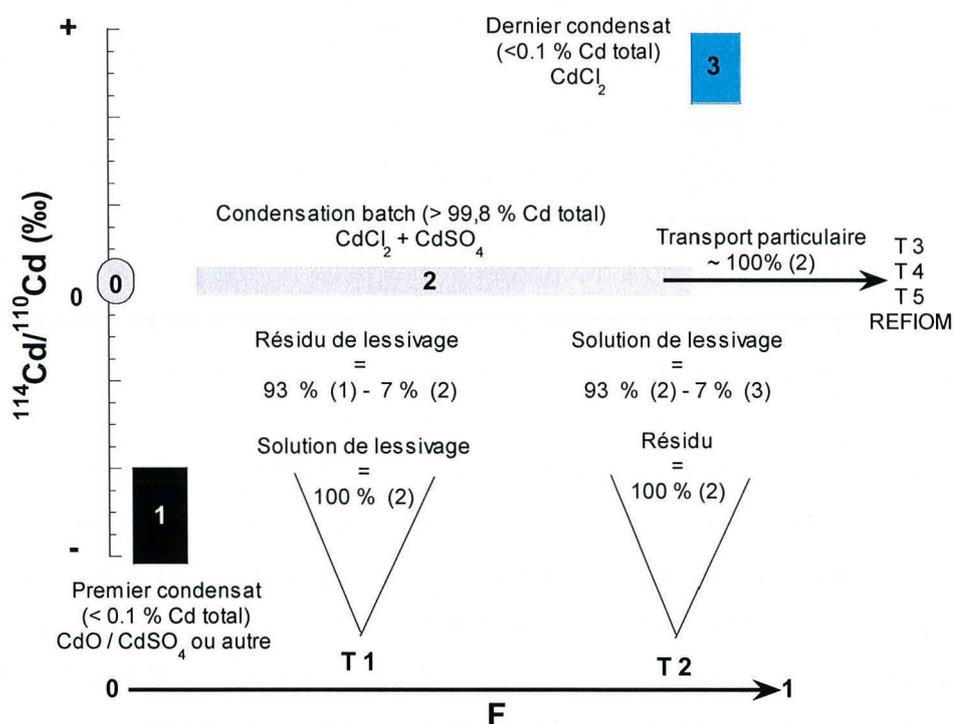


Figure IV - 34 : Illustration du modèle de fractionnement cinétique du Cd dans l'UVE.

Les échelles sont choisies de façon arbitraire.

La composition isotopique du Cd du gaz de départ est représentée à l'étape 0. Le premier condensat possédant une composition isotopique très appauvrie en isotopes lourds se forme (étape 1) représentant une partie minime du Cd total évaporé (<math>< 0.1\%</math>). Ce condensat peut être soit du CdO soit du CdSO₄. La quasi-totalité du gaz (> 99.8 % du Cd total évaporé) se condense (étape 2) sous forme de CdSO₄ et / ou CdCl₂ n'entraînant pas de fractionnement isotopique vis à vis du gaz de départ. Le mélange du condensat formé en étape 1 et de celui formé en étape 2 permet d'expliquer la composition isotopique de la solution de lessivage et du résidu de lessivage des cendres de la trémie 1. Enfin, à l'étape 3, le dernier gaz (<math>< 0.1\%</math> du Cd total évaporé) très enrichi en isotopes lourds se condense, au contact de l'échangeur de chaleur, sous forme de CdCl₂. Les compositions isotopiques du Zn de la solution de lessivage et le résidu de lessivage des cendres de la trémie 2 sont expliquées avec un mélange des condensats formés en étape 2 et 3. Tout le Cd est alors condensé et plus de 80 % est transporté dans le reste du système.

L'application de ce modèle implique toutefois que la composition isotopique du gaz de départ soit fixée. Dans le cas du Cd, le $\delta^{114}\text{Cd}$ du gaz de départ doit être 0.4 ‰. Cette valeur est celle de la solution de lessivage de la trémie 1, du résidu de lessivage de la trémie 2 et des autres trémies. C'est donc cette valeur, figée au moment de la condensation massive, qui est représentative de la composition isotopique du gaz de départ. Cette valeur de 0.4 ‰ pour le Cd moyen introduit dans l'incinérateur est explicable par les modifications qu'il a pu subir dans divers processus anthropique avant son incinération.

Les variations pour le Zn et le Cd sont du même ordre de grandeur et sont corrélées pour un même jour (Figure IV - 35). Cette corrélation suggère que les processus responsables de la variation de composition isotopique pour ces deux éléments sont similaires. Le même modèle de fractionnement cinétique peut être appliqué et validé pour le Zn.

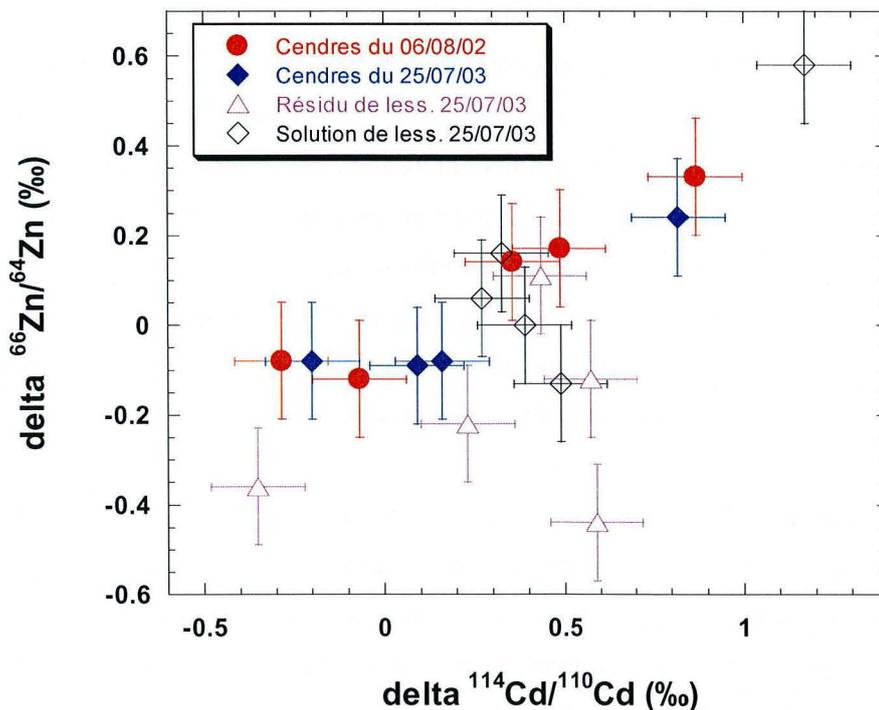


Figure IV - 35 : Composition isotopique du Zn en fonction de la composition isotopique du Cd dans les mêmes échantillons de cendres.

4. Conclusions

Dans ce chapitre, une étude minéralogique, chimique et isotopique détaillée des cendres de chaque trémie contribuant à la cendre totale a été entreprise. La répartition en masse suggère que plus de 80 % de la cendre totale provient des trois premières trémies. Dans ce traitement à sec des fumées, les sels issus de la condensation des gaz (principalement des sulfates et des chlorures) se concentrent préférentiellement dans les cendres de la trémie 2 suggérant une condensation importante à ce niveau.

D'un point de vue chimique, il apparaît que la majorité des éléments sont concentrés dans le REFION du filtre au coke de lignite. Les éléments réfractaires hérités sont distribués de façon décroissante de la trémie 1 à la trémie 5, suggérant que le transport sous forme particulaire et leur décantation par gravité contrôle majoritairement leur répartition. Différemment, la répartition des éléments à caractère volatil est contrôlée à la fois par la diminution des températures dans la zone du traitement des fumées (condensation) et par le transport. Ces éléments sont condensés de façon massive *au niveau de la trémie 2*, comme en témoigne leur fort enrichissement dans cette trémie et dans l'échantillon de décolmatage, et *au niveau du REFION au coke de lignite*. Dans le premier cas, les enrichissements en volatils sont liés à une barrière thermique de condensation au droit des échangeurs de chaleur (chaudière), alors que dans le deuxième, ces enrichissements sont vraisemblablement dus à une barrière granulométrique filtrant toutes les particules, y compris les plus fines enrichies en volatils condensés.

Les phases porteuses des métaux comme le Cd et le Zn n'étant pas identifiées par DRX, le lessivage des cendres a permis de mettre en évidence que le Cd est porté principalement par des espèces solubles. De plus, les 50 à 80 % du Cd lessivé dans les cendres des différentes trémies indiquent la condensation du Cd à ce niveau. Le Zn, condensé également, est majoritairement (60 %) sous forme insoluble, 40 % étant porté par des phases solubles.

L'étude de la composition isotopique du Pb, Cd et Zn a permis de caractériser pour la première fois l'ampleur du fractionnement isotopique au sein d'un incinérateur et de compléter la compréhension des mécanismes mise en jeu. Le Pb possède des compositions isotopiques variables sans systématiques. A l'inverse le Cd et le Zn montrent des variations de près de 0.5 ‰ par unité de masse entre les cendres des trémies 1 et 2. Ces fractionnements isotopiques observés peuvent s'expliquer par un fractionnement cinétique physique lié à la condensation successive de différentes fractions du gaz dans la partie amont du traitement des fumées de l'incinérateur, en bon accord avec l'enrichissement en isotopes lourds de l'échantillon de décolmatage (trémie 2).

Au terme de cette étude, il est donc possible de synthétiser la minéralogie (Figure IV - 36), la composition chimique (Figure IV - 37) et les compositions isotopiques du Pb, du Cd et du Zn (Figure IV - 38) des différents effluents de l'UVE de Metz (MIOM, cendres volantes, REFIOM et émissions gazeuses et particulaires). Si l'efficacité du traitement des fumées peut être souligné dans son ensemble, il faut noter toutefois l'importance de l'échangeur de chaleur (chaudière) en tant que barrière thermique de condensation et son rôle prépondérant sur la condensation, notamment des espèces de métaux lourds. Enfin notons que si les émissions particulaires à la cheminée donne une bonne idée de la signature minéralogique et granulométrique pour le traçage environnemental de l'UVE, ce sont les signatures isotopiques des REFIOM CL qui seront les plus appropriés pour tracer cet incinérateur.

Granulométrie et minéralogie des effluents de l'UVE

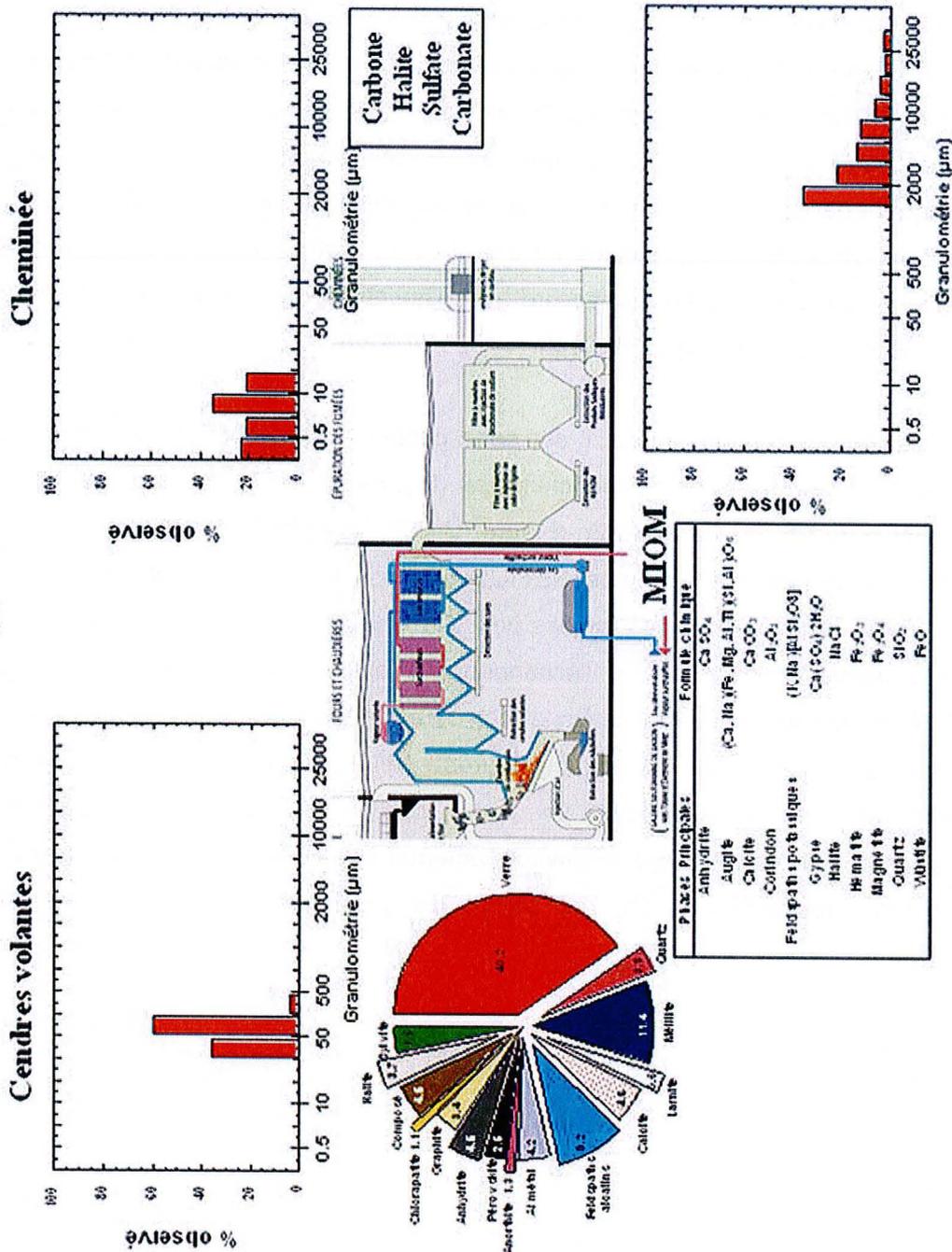
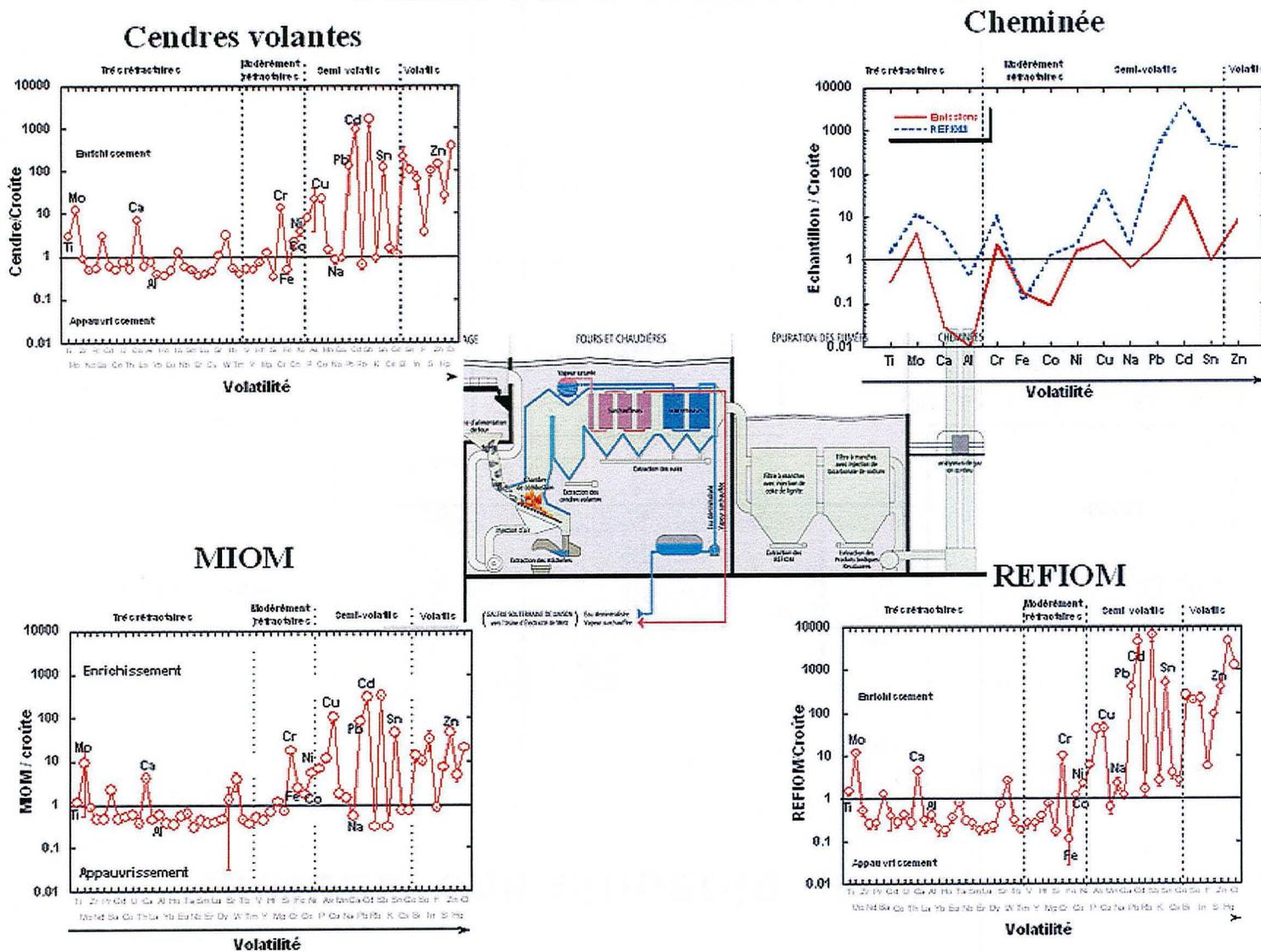


Figure IV - 36 : Synthèse granulométrique et minéralogique des effluents de l'UVE.

Chimie des effluents de l'UVE

Figure IV - 37 : Synthèse de la chimie des effluents de l'UVE.



Isotopie des effluents de l'UVE

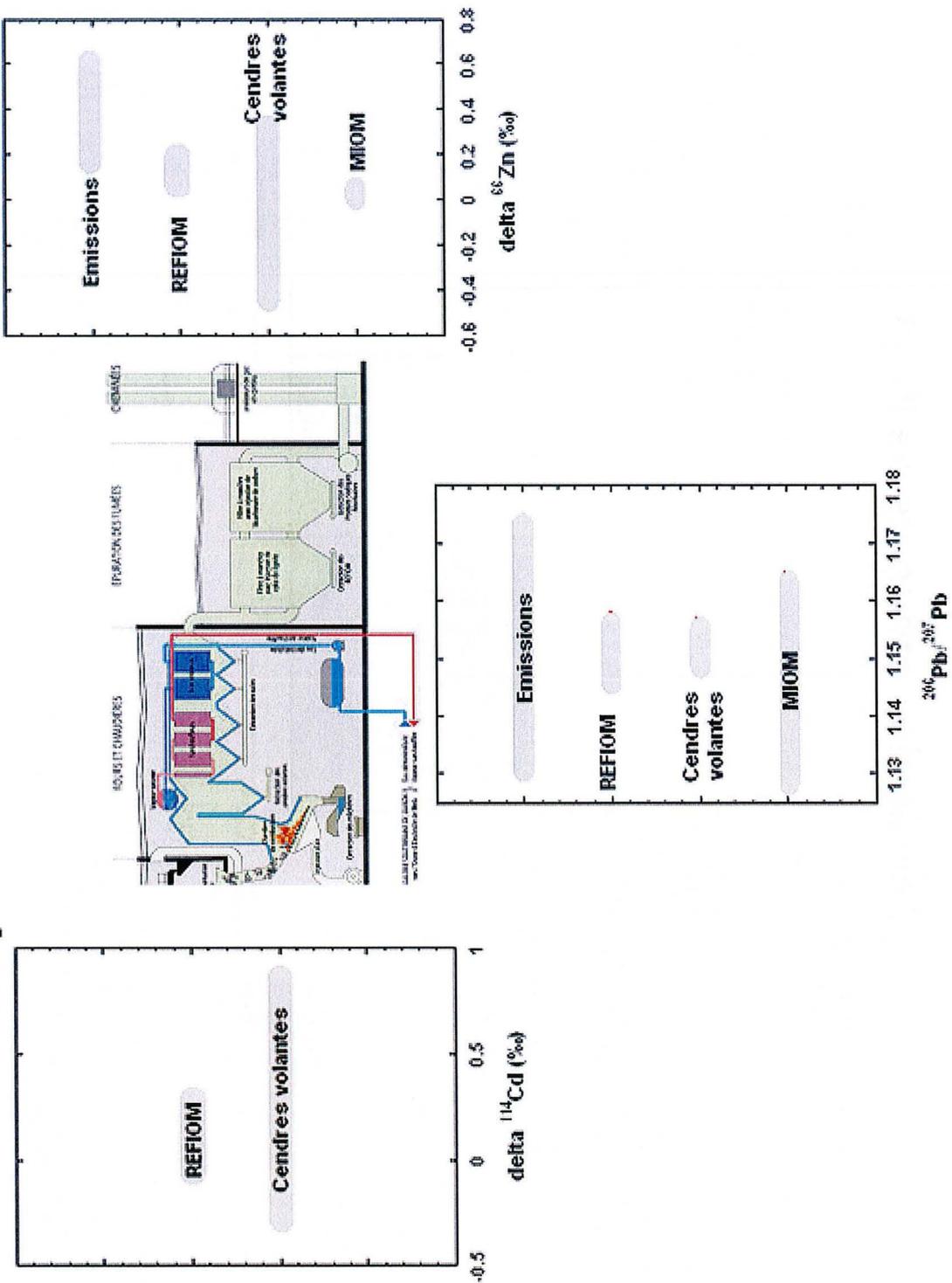


Figure IV - 38 : Synthèse des compositions isotopiques des effluents de l'UVE.

5. Références

- Allègre, C., Manhès, G. et Lewin, E., 2001. Chemical composition of the Earth and the volatility control on planetary genetics. *Earth and Planetary Science Letters*, 185: 49-69.
- Budd, P., McGill, R.A.R., Scaife, B., Lythgoe, P. et Pollard, A.M., 1999. Zinc isotope fractionation in liquid brass (Cu-Zn) alloy : potential environmental and archaeological applications. In: A.M. Pollard (Editor), *Geoarchaeology : Exploration, Environments, Ressources*. Geological Society of London Special Publication, pp. 147-153.
- Carignan, J., Libourel, G., Cloquet, C. et LeForestier, L., 2005. Lead isotopic composition of fly ash and flue gas residues from municipal solid waste combustors in France : Implications for atmospheric lead source tracing. *Environmental Science and Technology*, 39: 2018-2024.
- Cloquet, C., Carignan, J. et Libourel, G., 2005. Natural Cadmium isotopic variations in eight Geological reference Materials (NIST 2711, BCR 176, GSS 1, GXR 1, GXR 2, GSD 12, Nod P1, Nod A1) and anthropogenic samples, measured by MC-ICP MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 29: 95-106.
- Deboudt, K., Flament, P., Weis, D., Menessier, J.-P. et Maquinghen, P., 1999. Assessment of pollution aerosols sources above the Straits of Dover using lead isotope geochemistry. *The Science of the Total Environment*, 236: 57-74.
- Hoefs, J., 1997. *Stable isotope geochemistry*. Springer, 201 pp.
- Mason, T.F.D., 2003. High precision transition metal isotope analysis by plasma-source mass spectrometry and implications for low temperature geochemistry. Unpublished Ph.D Thesis, University of London, London, 298 pp.
- Monna, F., J. Lancelot et Lewis, J.T., 1997. Pb Isotopic Composition of Airborne Particulate Material from France and the Southern United Kingdom:

Implications for Pb Pollution Sources in Urban Areas. *Environmental Science and Technology*, 31(8): 2277-2286.

Richter, F.M., 2004. Timescales determining the degree of kinetic isotope fractionation by evaporation and condensation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(23): 4971-4992.

Rosman, K.J.R. et DeLaeter, J.R., 1975. The isotopic composition of cadmium in terrestrial minerals. *International Journal of Mass Spectrometry and ion physics*, 16: 385-394.

Viers, J., Oliva, P., Freydier, R. et Dupré, B., 2004. The use of Zn isotopes to constrain the biogeochemical cycling of metals in watersheds, Goldschmidt conference, A412. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Copenhagen.

Wombacher, F., 2002. The stable isotope geochemistry and cosmochemistry of cadmium, Westfälischen Wilhelms-Universität Münster, 108 pp.

Wombacher, F., Rehkamper, M., Mezger, K. et Munker, C., 2003. Stable isotope compositions of cadmium in geological materials and meteorites determined by multiple-collector ICPMS. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(23): 4639-4654.

Young, E.D., 2000. Assessing the implications of K isotope cosmochemistry for evaporation in the preplanetary solar nebula. *Earth and Planetary Science Letters*, 183: 321-333.

Chapitre V : L'état initial de l'environnement de l'agglomération messine



Dans le cadre de cette étude sur le suivi de l'impact environnemental de l'usine de valorisation énergétique de la ville de Metz, un des enjeux réside dans la détermination de l'état de l'atmosphère avant l'implantation de l'UVE. Pour cela, 50 lichens sur 36 sites dans un rayon de 20 km autour de la ville de Metz ont été échantillonnés. L'échantillonnage a été effectué selon des coupes sud-nord, ouest-est et nord-ouest - sud-est. Les lichens, dont un exemple est montré Figure V - 1, ont été choisis car ils sont épiphytes (ils se nourrissent uniquement de l'atmosphère) et ils apportent des informations représentant une moyenne de plusieurs mois ou années de retombées atmosphériques, permettant de s'affranchir d'événements ponctuels pouvant altérer le signal. Les résultats sur l'analyse élémentaire (majeurs et traces) dans ces lichens sont reportés sur la Figure V - 2.



Figure V - 1 : Exemple d'un lichen épiphyte (*Evernia prunastri*) similaire à ceux utilisés pour cette étude.

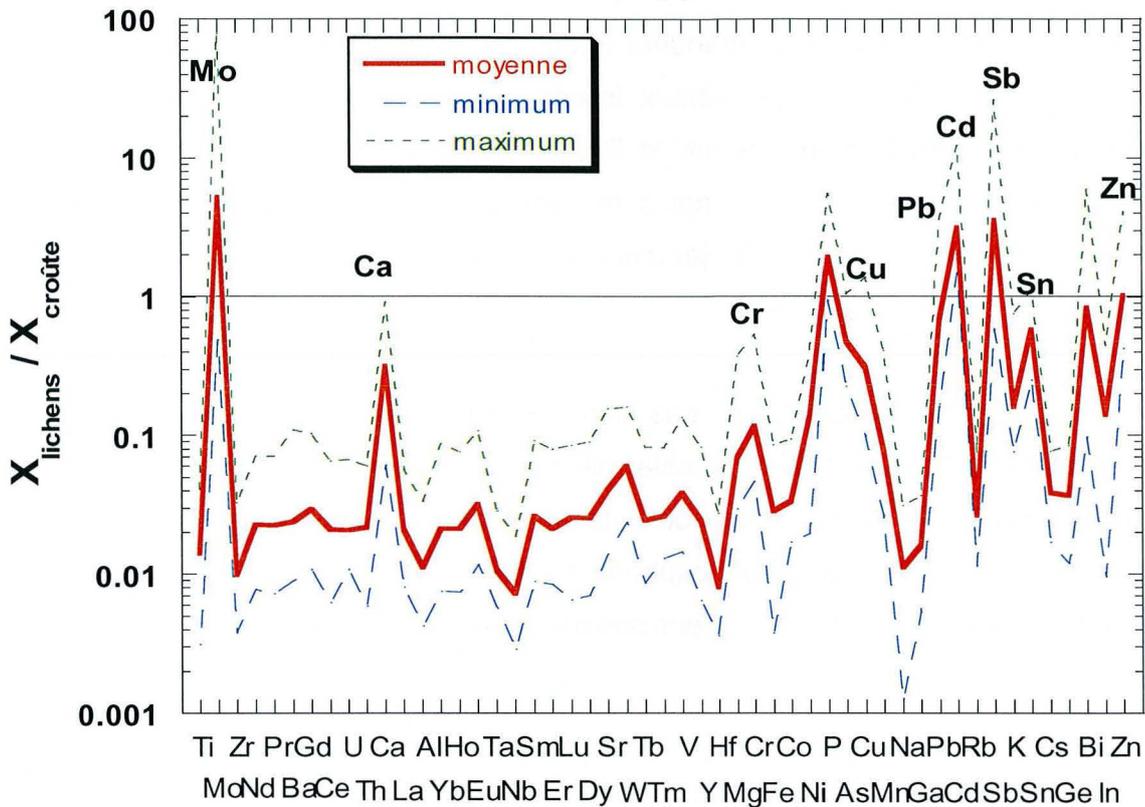


Figure V - 2 : Concentration moyenne des éléments dans les lichens normalisée à la concentration de la croûte continentale supérieure. Les valeurs minimales et maximales sont également indiquées.

Les éléments crustaux sont appauvris de presque deux ordres de grandeur dans les lichens par rapport à la moyenne de la croûte continentale supérieure (Figure V - 2). Cet appauvrissement est expliqué par la dilution des éléments dans la matière organique. L'enrichissement en Ca peut s'expliquer par des apports significatifs d'aérosols liés aux carbonates et / ou aux sulfates. Les éléments crustaux montrant des rapports plus faibles que les autres (Zr, Ta, Nb, Hf...) sont des éléments portés par des phases minérales spécifiques comme le zircon, dont la présence dans les aérosols est limitée. Les autres enrichissements sont supposés être d'origine anthropique. Ces enrichissements se traduisent par une valeur de normalisation se rapprochant de 1. Certains éléments anthropiques montrent des concentrations moyennes et / ou maximales 2 à 3 fois plus élevées dans les lichens

que dans la croûte continentale supérieure représentant des concentrations 1 à 2 ordres de grandeur au-dessus des éléments crustaux. La dispersion pour un même élément s'étale sur un ordre de grandeur et est représentée par son minimum et son maximum (Figure V - 2). Les métaux lourds ou potentiellement dangereux pour l'Homme et l'environnement comme le Pb, le Cd, le Cu et le Zn sont parmi ces éléments enrichis. Ils font également partie des éléments émis par l'UVE. Ce sont donc ces éléments qui ont fait l'objet d'une étude plus approfondie dans la suite de ce travail

Des cartes de répartition de ces éléments autour de l'agglomération messine ont été établies. Leur répartition semble liée aux conditions météorologiques, plus particulièrement les vents, ainsi qu'à la contribution de sources secondaires d'émission de métaux dans l'atmosphère en périphérie urbaine. En calculant le facteur d'enrichissement de ces lichens suivant l'équation suivante :

$$FE = \left(\frac{\left(\frac{X}{Al} \right)_{echan.}}{\left(\frac{X}{Al} \right)_{croûte}} \right)$$

où X est l'élément considéré, Al l'aluminium contenu dans le même matériel, echan. représente l'échantillon et croûte représente la moyenne de la croûte continentale supérieure (Taylor et McLennan, 1995). Compte tenu des incertitudes liées à la moyenne de la croûte continentale, un FE est considéré comme étant significatif à partir de 10. Un FE de 10 correspond à une part de métaux d'origine anthropique supérieure à ~ 90 %. Les apports métalliques d'origines anthropiques dans les lichens de Metz sont estimés à plus de 93 % pour le Pb, le Cu, le Zn et le Cd allant même à plus de 99 % pour ce dernier. Les sources majeures contribuant au Pb atmosphérique de l'agglomération messine ont été mises en évidence grâce à l'étude des isotopes du Pb dans ces lichens, combinées avec les concentrations et les facteurs d'enrichissement de ces métaux. D'autres types de matériaux comme des essences sans Pb et des filtres à air de bus ont également été analysés en composition chimique et en composition isotopique de Pb. En comparant ces analyses avec les données déjà existantes dans la littérature, les sources de Pb

atmosphérique peuvent être appréhendées avec plus de contrainte. Cette partie de l'étude a donné lieu à la rédaction d'un article soumis pour publication en décembre 2004 à la revue "**Atmospheric Environment**".

1. Atmospheric pollutant dispersal around an urban area using trace metal concentrations and Pb isotopic compositions in epiphytic lichens

Christophe Cloquet^{a,*}, Jean Carignan^a and Guy Libourel^{a,b}

^a Centre de Recherche Pétrographiques et Géochimiques -CNRS, BP20, 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy, France

^b Ecole Nationale Supérieure de Géologie -INPL, BP40, 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy, France

* Corresponding author. e-mail : cloquet@crpg.cnrs-nancy.fr Fax : 00 33 3 83 51 17 98

1.1. Abstract

Epiphytic lichen samples were collected in and around a 300,000 inhabitants city in NE France in order to study the dispersal and fallout of Cd, Cu, Zn and Pb. Lichens hanging in small tree branches within 15 km diameter from the city centre together with bus air filter aerosols and unleaded gasoline samples were analysed to evaluate the relative contribution of anthropogenic metals. On average, Pb and Cd concentrations and calculated enrichment factors in lichens show a radial distribution from downtown decreasing rapidly within 4 or 5 km and then gently towards more rural areas, whereas it is more diffuse for Cu and Zn despite the more elevated values close to the city centre. Metal concentrations can either be interpreted in the light of the major wind directions and/or secondary ponctual pollution sources of emissions to the atmosphere. Lichens sampled in the city and close to high traffic roads have $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios of about 1.13 whereas this ratio consistently increases up to 1.157 for lichens sampled at only five kilometres of the city centre. On the other hand, urban aerosols have homogenous $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios of 1.153 ± 0.003 . The variation in Pb isotopic composition measured in lichens is interpreted as the result of mixing between different industrial sources and old Pb pollution from leaded gasoline combustion re-emitted to the atmosphere.

Keywords : isotopic tracing, biomonitoring, elementary concentration, anthropogenic pollution, lead.

1.2. Introduction

Since sixty years ago, the anthropogenic input of heavy metals (HM) such as cadmium, copper, lead and zinc to the atmosphere is increasing (Nriagu and Pacyna, 1988; Patterson and Settle, 1987) due to industrial production (waste incineration, power plants, metal refining ...) and vehicular traffic (leaded petrol combustion). Even if Zn and Cu may be essential for life, these metals can be toxic for humans at a 10-100 mg/day level. On the contrary, Pb and Cd are toxic at 1 µg/day level. These metals are responsible for irreversible hazardous pollution and may have very dangerous impact on human health (intoxication, poisoning, death). The survey of these heavy metals and the identification of their sources is therefore of key importance for all the living environment. To identify sources of metals and other pollutant elements in the atmospheric environment, two approaches have been used. The first is based on the multi-elemental composition of atmospheric aerosols (Narita et al., 1999) and precipitation (Fujita et al., 2000; Roy and Négrel, 2001). The second way, based on the differences in the lead isotopic composition (Aberg et al., 1999; Chiaradia and Cupelin, 2000; Flament et al., 2002; Getty et al., 1999; Haack et al., 2002; Hopper et al., 1991; Monna et al., 1997; Véron et al., 1999), permits to distinguish natural input from different anthropogenic sources emitted in the environment (Boutron et al., 1995; Elbaz-Poulichet et al., 1984; Monna et al., 2000; Weiss et al., 1999). Both approaches are complementary and useful to obtain information on atmospheric pollution. Previous studies have shown that epiphytic lichens are good at monitoring trace metal elements in the atmosphere and are representative of the composition of aerosols both at a large scale (Carignan and Gariépy, 1995; Carignan et al., 2002; Getty et al., 1999; Simonetti et al., 2003) and at a regional scale (Bergamaschi et al., 2002; Carreras and Pignata, 2002; Doucet and Carignan, 2001).

The aim of this study is therefore to monitor dispersal and fallout of anthropogenic HM at a local scale, around an urban area of 300 000 inhabitants (Metz, NE France), owing to a detailed study of surrounding epiphytic lichens. Trace metal concentrations were systematically measured and calculated enrichment factors revealed high metal excess in lichens. The results are correlated with the sampling location and/or the major winds direction. The isotopic composition of

lichens, urban aerosols sampled on bus air filters and unleaded gasoline was used to identify sources of Pb present in the urban atmosphere of the city of Metz.

1.3. Materials and methods

Settings and sampling

The studied urban area (city of Metz) is located in North-eastern France (06°08 E, 49°05 N) and comprises about 300 000 inhabitants. The city is located in the Moselle river valley (180-200 m altitude) and delimited by two hillocks on the east and west side with their highest points at 300 m (sample 16) and 400 m (samples 22-23) respectively (Figure V - 3). Major wind direction pattern is also reported in figure 1. Winds from south to north are stronger and more frequent than the winds blowing from north to south. Winds blowing along the W-E axis are minor. Significant industrial activities such as metallurgy and power plants are found north of the studied area (Figure V - 3).

Epiphytic lichen samples were collected on small tree branches whenever possible, (typically less than 5 years), as previously described (Carignan and Gariépy, 1995; Carignan et al., 2002; Doucet and Carignan, 2001). 50 lichens out of 36 site locations have been sampled within 15 km diameter from the city centre along different cross-sections (Figure V - 3), which represent an average of 1 lichen for 16 km². The lichens used for analyses comprise three different fruticulose species, a majority of which was *Evernia prunastri* and *Ramalina farinacea*, and minor *Usnea* sp.. Some foliose specimens *Hypogymnia physodes* were also analysed. Lichens were sampled with pre-cleaned plastic tweezers, and immediately transferred in plastic bags. In the laboratory, lichens were separated from their substratum and other possible allochthon materials. The different lichen species sampled in a same location were also separated. Then, the samples were warm dried at 105 °C for 24 hours and powdered before being stored in hermetic vessels. The bus company of Metz (TCRM) provided 6 different bus air filters covering a 9 months period of sampling from July 2002 to March 2003. Particles collected on the filters were removed from the filter by shaking. Two unleaded gasoline samples were collected directly from an oil station.

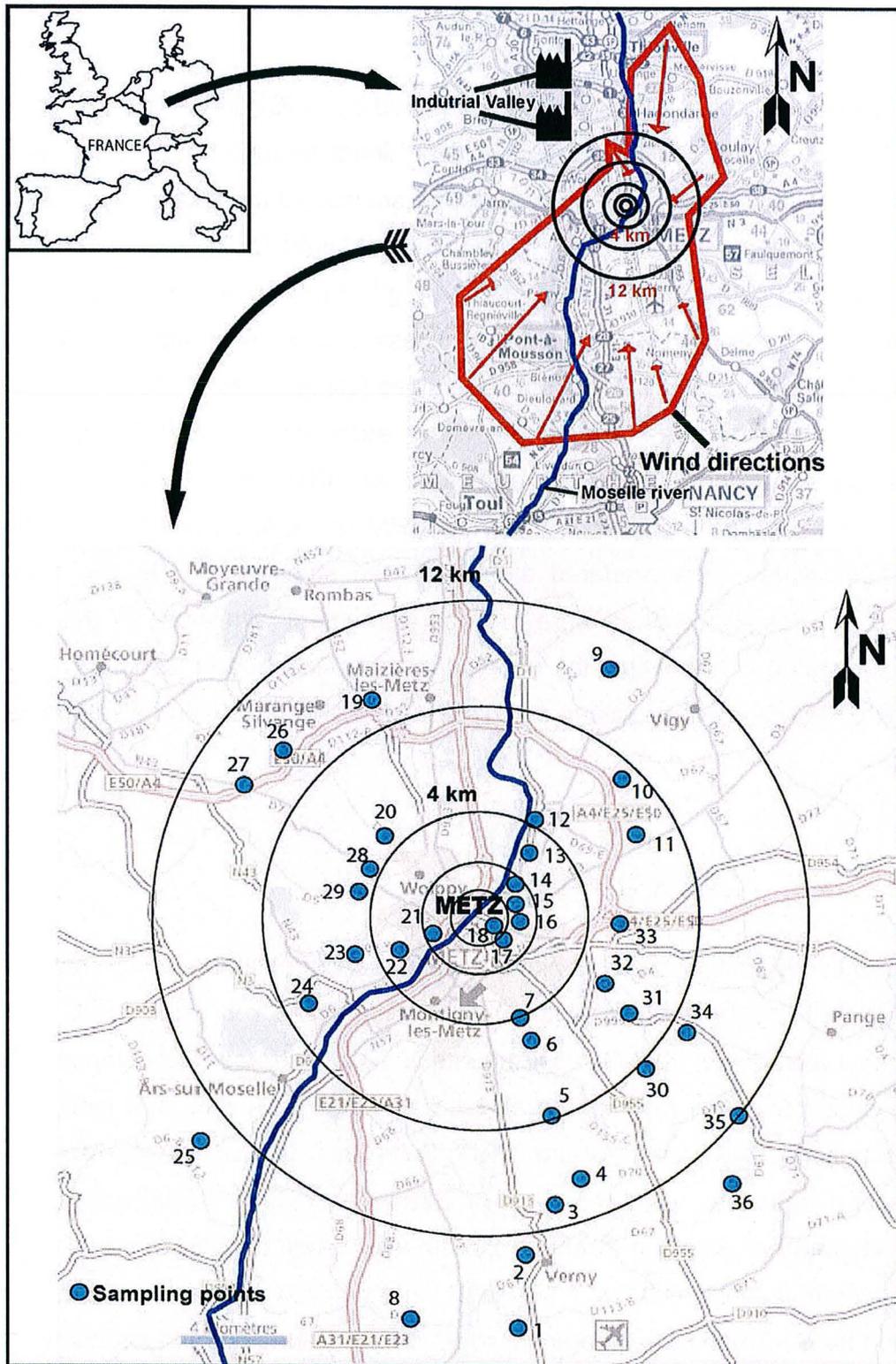


Figure V - 3 : Localisation of the studied area, major wind directions, industrial valley (metallurgy and power plant) and sampling sites.

Trace metal concentrations

Trace metal concentrations were measured by FI ICP-MS with a Perkin Elmer ICP-MS SCIEX ELAN 5000 using a one point "linear through zero" calibration. The calibration solution was a multi-element doped solution of the alkali basalt reference material BR, (Carignan, et al., 2001) . The values obtained for independent basalt BR preparations are $0.29 \pm 0.04 \mu\text{g.g}^{-1}$, $71 \pm 3 \mu\text{g.g}^{-1}$, $4.88 \pm 0.16 \mu\text{g.g}^{-1}$ and $178 \pm 13 \mu\text{g.g}^{-1}$ for Cd, Cu, Pb and Zn respectively. These values are in agreement with the certified (Govindaraju, 1994) and proposed values (Carignan et al., 2001) for BR (see Tableau V - 1 for details). Around 60 mg of each sample were transferred into Teflon® capsules and digested in a mixture of HNO₃, H₂O₂ and HF. In each preparation batches, the reference materials CRM lichen 482 from BCR and the in-house L001 lichen were prepared along with the samples. For all the elements analysed, the results obtained were in good agreement with those of the certified and/or suggested values within the uncertainty (see Doucet and Carignan, 2001 for the BCR CRM 482 certified values and Tableau V - 1 for L001 and alkali basalt BR values).

Isotopic analyses

Lead separation was achieved using anion-exchange chromatography (Manhès et al., 1980). All lead isotope ratios were measured using a MC ICP MS (Micromass Isoprobe®, now GV instruments®). This instrument is equipped with 9 faraday cups permitting to measure all lead isotopes, ²⁰⁵Tl and ²⁰³Tl isotopes and ²⁰⁰Hg simultaneously. The thallium NIST SRM 997 is used to correct for the instrumental mass bias using the value of 2.3889 for ²⁰⁵Tl/²⁰³Tl (Thirlwall, 2002). All the parameters are adjusted to obtain the closest values relative of the NIST SRM 981 as determined by DS-TIMS (Thirlwall, 2002) following the empirical method published for Cu-Zn analysis (Maréchal et al., 1999). Repeated measurements of the NBS 981 Pb standard material over different analytical sessions yielded uncertainties (2 σ) lower than 0.5 ‰ for ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb, ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb and ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb ratios and better than 0.2 ‰ for ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb and ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb ratios and are in the same order for long term reproducibility on CRM BCR 482 and L001 covering a period of about 6 months

(Tableau V - 2). These results are comparable to those found with similar instruments but different data treatments (Thirlwall, 2002; Weiss et al., 2004). Lichens and aerosol particles prepared for Pb isotopic analyses were digested as described for lichen concentration measurements. Reagent blanks were carried out through all the procedures and found in all case negligible (generally < 100 pg).

Tableau V - 1 : Selected trace metal concentrations, median concentration and enrichment factors. Values obtained on alkali basalt BR, BCR CRM 482 reference materials and L001 internal reference are also reported.

Sample site	Dist. (km) from city centre	Species	[Al] (µg.g ⁻¹)	[Cd] (µg.g ⁻¹)	[Cu] (µg.g ⁻¹)	[Pb] (µg.g ⁻¹)	[Zn] (µg.g ⁻¹)	**EF-Cd	**EF-Cu	**EF-Pb	**EF-Zn
1	15.5	<i>Evernia prunastri</i>	764	0.17	7.9	6	61	178	33	30	90
2	12	<i>Evernia prunastri</i>	740	0.15	3.9	5	43	165	17	28	66
3	11.75	<i>Evernia prunastri</i>	411	0.15	3.2	3	51	279	24	31	134
4	10.25	<i>Ramalina farinacea</i>	732	0.20	4.6	6	50	226	20	31	77
5	7.25	<i>Evernia prunastri</i>	405	0.17	2.7	4	34	338	20	38	90
6	4.25	<i>Ramalina farinacea</i>	433	0.19	7.8	5	43	336	55	45	106
7	3.5	<i>Evernia prunastri</i>	563	0.28	4.7	7	43	403	27	48	87
8	15	<i>Evernia prunastri</i>	345	0.26	6.0	3	53	599	53	38	166
9 A	12	<i>Ramalina farinacea</i>	483	0.20	4.4	7	40	327	28	53	90
9 B	12	<i>Evernia prunastri</i>	506	0.27	4.8	8	61	438	30	66	136
10 A	9	<i>Ramalina farinacea</i>	514	0.19	3.5	6	31	297	22	43	69
10 B	9	<i>Ramalina farinacea</i>	565	0.28	2.5	5	40	386	14	36	76
11	8	<i>Ramalina farinacea</i>	537	0.21	4.2	7	52	326	25	51	109
12 A	6	<i>Hypogymnia physodes</i>	632	0.18	5.7	9	55	240	29	56	98
12 B	6	<i>Evernia prunastri</i>	855	0.15	6.5	11	54	141	24	50	71
13	4.75	<i>Evernia prunastri</i>	814	0.17	6.4	7	58	174	25	37	81
14 A	3.3	<i>Hypogymnia physodes</i>	1883	0.68	12.2	34	98	298	21	72	59
14 B	3.3	<i>Evernia prunastri</i>	980	0.50	8.4	19	70	397	26	73	77
15	2.75	<i>Ramalina farinacea</i>	1184	0.36	8.6	22	92	249	23	74	88
16 A	2.5	<i>Usnea sp.</i>	1465	0.20	8.4	7	57	112	19	20	44
16 B	2.5	<i>Hypogymnia physodes</i>	1021	0.24	7.7	16	84	193	24	64	93
16 C	2.5	<i>Evernia prunastri</i>	894	0.24	8.1	9	67	218	29	40	85
17 A	1.5	<i>Evernia prunastri</i>	815	0.48	10.1	16	80	485	40	80	111
17 B	1.5	<i>Hypogymnia physodes</i>	821	0.64	11.4	36	135	610	43	168	177
18 A	1.7	<i>Evernia prunastri</i>	850	1.20	10.2	14	91	1160	38	68	122
18 B	1.7	<i>Evernia prunastri</i>	1127	0.57	10.6	11	76	414	30	39	76
19	11	<i>Evernia prunastri</i>	1616	0.26	14.7	18	80	134	29	45	56
20	5.5	<i>Evernia prunastri</i>	926	0.45	5.6	9	68	396	20	38	84
21 A	1.5	<i>Hypogymnia physodes</i>	2703	0.41	34.6	72	168	120	39	103	67
21 B	1.5	<i>Ramalina farinacea</i>	1991	0.36	23.3	49	141	142	36	95	76
22	2.6	<i>Evernia prunastri</i>	340	0.26	3.9	8	54	588	35	89	170
23 A	4.25	<i>Hypogymnia physodes</i>	1082	0.32	6.2	25	99	235	17	89	98
23 B	4.25	<i>Ramalina farinacea</i>	821	0.18	5.5	12	72	179	21	61	99
24	6.25	<i>Evernia prunastri</i>	624	0.27	5.0	11	62	332	25	67	108
25	12.75	<i>Evernia prunastri</i>	678	0.15	4.3	6	48	185	20	34	80
26	10.75	<i>Hypogymnia physodes</i>	1055	0.37	7.3	31	131	285	22	120	140
27	10.75	<i>Evernia prunastri</i>	1206	0.33	12.3	29	119	216	31	91	106
28 A	5	<i>Ramalina farinacea</i>	558	0.23	5.7	10	58	321	31	67	112
28 B	5	<i>Usnea sp.</i>	1759	0.57	23.6	38	288	265	43	86	185
29	4.75	<i>Ramalina farinacea</i>	438	0.20	5.3	17	72	355	37	148	177
30 A	8.25	<i>Evernia prunastri</i>	700	0.28	4.6	5	43	333	21	30	69
30 B	8.25	<i>Evernia prunastri</i>	741	0.24	5.2	7	47	262	23	36	71
31	6.5	<i>Evernia prunastri</i>	1483	0.19	7.4	13	58	98	15	33	42
32	5.25	<i>Ramalina farinacea</i>	750	0.38	6.0	8	54	397	24	41	78
33 A	6	<i>Ramalina farinacea</i>	1041	0.48	7.0	8	65	364	21	29	68
33 B	6	<i>Hypogymnia physodes</i>	828	0.38	7.1	4	30	377	28	19	41
34 A	8.75	<i>Ramalina farinacea</i>	675	0.24	3.3	4	43	296	16	21	72
34 B	8.75	<i>Ramalina farinacea</i>	573	0.21	3.1	5	74	289	16	30	139
35	8.75	<i>Evernia prunastri</i>	1369	0.21	7.1	8	76	123	17	23	63
36	13.75	<i>Evernia prunastri</i>	630	0.21	5.0	7	48	264	24	45	82
	Median		789	0.25	6.1	8	59	292	25	45	86
BCR CRM 482	Certified material	<i>Pseudevernia furfuracea</i>	1206 +/- 104	0.51 +/- 0.04	7.3 +/- 0.2	40 +/- 3	99 +/- 4				
L001	Internal reference	<i>Ramalina farinacea</i>	870 +/- 61	0.40 +/- 0.03	6.66 +/- 0.10	18 +/- 0.6	56 +/- 2				
Alkali basalt BR	This study			0.29 +/- 0.04	71 +/- 3	4.88 +/- 0.16	178 +/- 13				
	Working values*			0.15	72 +/- 6	5 +/- 2.5	160 +/- 10				
	Proposed values#			0.32 +/- 0.09	72.1 +/- 2.8	5 +/- 0.4	175 +/- 8				

Values from Carignan et al., 2001

* Values from Govindaraju, 1994

**EF = [metal/Al]_{sample} / [metal/Al]_{uppercrust}. Uppercrust values are taken from Taylor and Mc Lennan, 1995.

**Tableau V - 2 : Lead isotopic composition and reproducibility on SRM 981 and lichens
BCR CRM 482 and LOO1.**

Sample	Reference	N	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
NBS 981	Thirlwall DS-TIMS	41	2.16768	1.09310	0.91483	36.722	15.4980	16.9408
	2 σ (2*sd)		0.00023	-	0.00007	0.008	0.0025	0.0021
	RSD (ppm)		106		77	218	161	124
NBS 981	Thirlwall DS-MC-ICP-MS	36	2.16770	1.09304	0.91488	36.724	15.4996	16.9417
	2 σ (2*sd)		0.00024	-	0.00008	0.009	0.0031	0.0029
	RSD (ppm)		111		87	245	200	171
NBS 981	Typical session	71	2.16782	1.09304	0.91488	36.721	15.4973	16.9391
	2 σ (2*sd)		0.00036	0.00011	0.00009	0.011	0.0035	0.0033
	RSD (ppm)		167	102	102	303	228	194
NBS 981	mean (3 sessions)		2.16781	1.09306	0.91487	36.722	15.4974	16.9395
	2 σ (2*sd)		0.00046	0.00013	0.00011	0.016	0.0050	0.0045
	RSD (ppm)		214	117	117	426	323	263
CRM BCR 482	digestion 1		2.12865	1.13115	0.88406	37.480	15.5661	17.6075
	digestion 2		2.12874	1.13112	0.88408	37.484	15.5674	17.6085
	digestion 3		2.12904	1.13103	0.88415	37.501	15.5735	17.6141
	digestion 4		2.12881	1.13111	0.88408	37.501	15.5739	17.6158
	digestion 3		2.12870	1.13099	0.88418	37.485	15.5699	17.6094
CRM BCR 482	mean		2.12879	1.13108	0.88411	37.490	15.5701	17.6111
	2 σ (2*sd)		0.00030	0.00013	0.00010	0.020	0.0070	0.0073
	RSD (ppm)		143	115	115	528	450	415
L001	digestion 1		2.11728	1.14121	0.87626	37.645	15.5801	17.7801
	digestion 2		2.11716	1.14142	0.87610	37.661	15.5845	17.7885
	digestion 3		2.11629	1.14166	0.87591	37.630	15.5747	17.7811
L001	mean		2.11691	1.14143	0.87609	37.646	15.5798	17.7833
	2 σ (2*sd)		0.00108	0.00045	0.00035	0.031	0.0098	0.0092
	RSD (ppm)		509	398	398	828	630	517

sd : Standard deviation from the mean
RSD : Relative standard deviation

1.4. Results

Trace elements

Tableau V - 1 reports the concentration of Pb, Cd, Cu and Zn measured in lichens. A variation in elemental concentration may be observed between two different lichen species sampled at the same location (e.g. samples 9 and 10). This variation was not shown to be systematic and was not larger than the observed variation between samples of the same species from the same location (Tableau V - 1). Even if some differences persist in metal-metal ratios, it can be noted that the variation is smaller when the enrichment factors are compared. Results obtained from different lichen species are then comparable and will be treated as a single data set.

A map of the atmospheric dispersal of HM around the city of Metz was realised using concentrations measured in lichens (Figure V - 4). Concentrations are generally lower by a factor of 2 or 3 within 4 km diameter from the city centre and up

to a factor of 10 in more rural areas. The lead concentration increases from about 4 $\mu\text{g.g}^{-1}$ in the more rural areas up to 40 $\mu\text{g.g}^{-1}$ in the city centre and stay higher than 20 $\mu\text{g.g}^{-1}$ for most lichens sampled in the NW part of the studied area. Copper displays the same range of variation between 2.5 $\mu\text{g.g}^{-1}$ and 25 $\mu\text{g.g}^{-1}$. The cadmium concentrations range between 0.15 $\mu\text{g.g}^{-1}$ and 0.68 $\mu\text{g.g}^{-1}$ in the city centre and stay elevated in the NW part whereas it is lower than 0.30 $\mu\text{g.g}^{-1}$ in the southern part. Zinc range from 30 $\mu\text{g.g}^{-1}$ to about 170 $\mu\text{g.g}^{-1}$ with most lichens containing lower concentrations than 70 $\mu\text{g.g}^{-1}$ in the more rural areas. In the Metz urban area, median concentrations of trace elements in lichens are distributed in the following order (Tableau V - 1) : $\text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{As} > \text{Cd}$ (Cr, Ni and As not shown), a sequence similar to one already observed in Livorno Province, Italy (Scerbo et al., 2002).

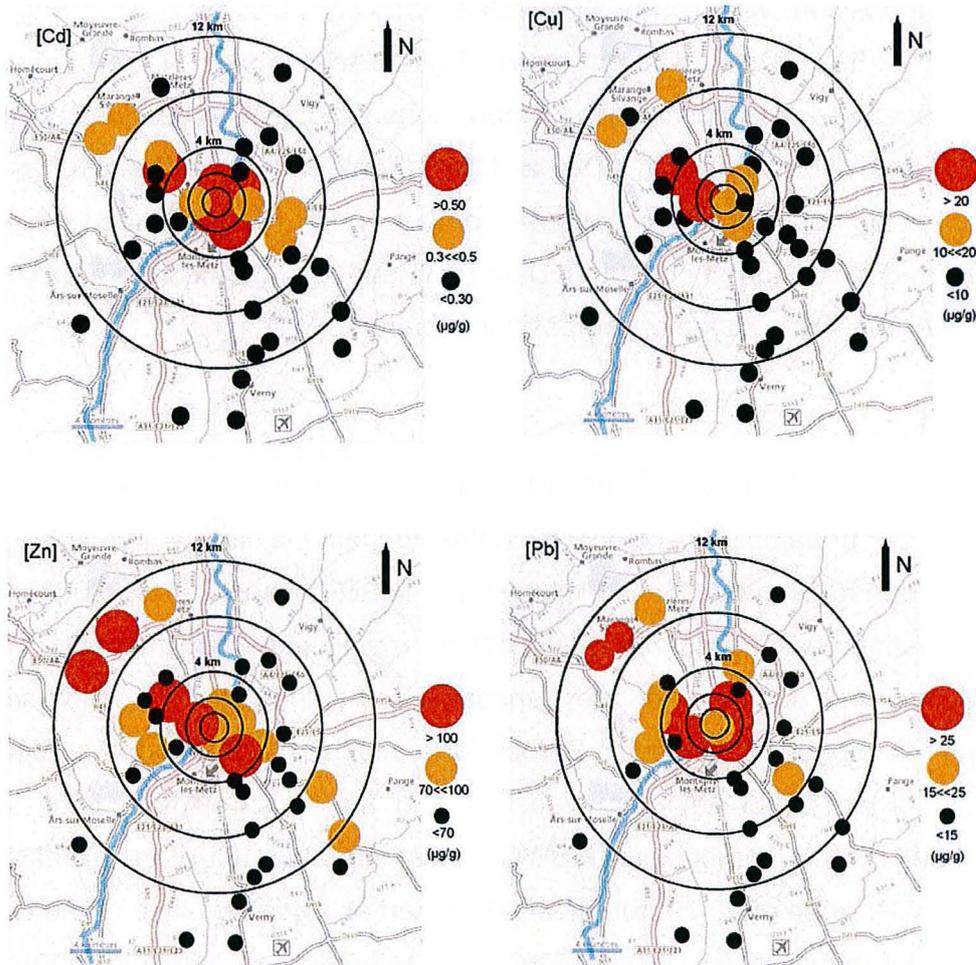


Figure V - 4 : Maps of the Cu, Zn, Cd and Pb concentration distribution ($\mu\text{g/g}$) measured in lichens.

Lead isotopes

The compositions measured in lichens show a large range of isotopic ratios, with $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ varying from 1.13 to 1.157 (Tableau V - 3). In addition, the isotopic composition is coherent with the geographical distribution of lichens. Figure V - 5b presents a S-N cross-section showing sharp isotopic gradients over the city of Metz, where lichens display lower $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio (1.136) than the ones sampled in more rural areas (1.148 - 1.157). Lichens sampled close to traffic roads (roundabout and speedways) also have low $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios. The highest $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios were measured in lichens sampled in the NE part of the studied area. The Pb isotopic composition of particles sampled by municipal public bus air filters was also analysed and reported in Tableau V - 3. These samples have a relatively homogeneous isotopic composition with $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios varying between 1.151 and 1.154 (average of 1.153). Finally, different types of gasoline sampled in the studied area were also analysed for their isotope compositions. These samples yielded a large range of $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios, from 1.095 to 1.168 (Tableau V - 3). This contrasts with the unradiogenic and more homogeneous composition of French leaded gasoline of 1.084 reported by Monna et al. (1997). Data from leaded and unleaded gasoline from France cover the whole range of composition measured in lichens.

In the $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ diagram of Figure V - 6a, the isotopic composition of our samples is compared to the Pb industrial line (Haack et al., 2002) and the European Standard Lead Pollution line (ESLP, Haack et al., 2003). These lines were defined using data from the literature, mainly industrial materials, Pb from car exhausts, and some major ore deposits for the industrial Pb and materials integrating atmospheric Pb fallout in Europe for the ESLP. Also reported in Figure V - 6a is the compositional field for fly ashes and flue gas residues from several municipal solid waste combustors (MSWC) in France (Deboudt et al., 1999; Monna et al., 1997, Carignan et al. 2005). These are taken as representative of the average composition of industrial Pb. Whereas MSWC materials and aerosols from bus air filters fall along the ESPL line, lichens are distributed along and between ESLP and Pb industrial lines.

1.5. Discussion

In order to discriminate between anthropogenic and natural sources of HM measured in lichens, enrichment factors (EF) were calculated as follow : $(EF = \frac{[metal/Al]_{sample}}{[metal/Al]_{uppercrust}})$, using Al as normalising element because it likely reflects the amount of dust and/or silicate aerosols. The values of the upper crust were taken from (Taylor and McLennan, 1995) and used instead of the local crustal ratio because of the possible long range transport of silicate aerosols and large local heterogeneities. According to the EF's, metal anthropogenic contribution estimated in lichen varies from 93 % to 98 % for Cu, from 97 % to 99 % for Zn and from 95 % to 99 % for Pb. The anthropogenic Cd contribution in each lichen is at least 99% , which correspond to an EF of 100 (Tableau V - 1) and may be up to 99.9 %. Copper, Cd, Zn, and Pb revealed a large anthropogenic contribution compare to the natural contribution in each location around the city, nevertheless, correlation between the HM EF are not clear. However, along a S-N cross-section, a systematic increase of Pb EF (Figure V - 5a) and Cd EF (not shown) from the south toward the city centre is observed. Similar patterns are found along a SW-NE cross section. The systematic increase towards the city centre is less clear for Cu and Zn EF, even if the most enriched samples are essentially found near the city centre. This suggests that HM may have either the same anthropogenic sources or the same atmospheric behaviour (transport and fallout). The smooth tailing of Pb EF towards the south may be related to lighter winds, whereas stronger S-N winds may result in more erratic dispersion of atmospheric matter emitted from the urban area. If Pb and Cd dispersion along S-N cross section can be interpreted in the light of the major wind directions, secondary emission sources seem to be dominating for Cu and Zn dispersion as well as for the HM fallout in the NW part of the studied area, in the direction of an industrial area (Figure V - 3).

Tableau V - 3 : Lead isotopic composition, lead concentration and enrichment factors in lichens.

Species	Sample	Dist. (km)	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	*EF-Pb	[Pb] ($\mu\text{g.g}^{-1}$)
		from city centre									
<i>Evernia prunastri</i>	1	15.5	2.1060	2.4278	1.1528	0.8674	37.85	15.590	17.973	30	6
<i>Evernia prunastri</i>	2	12	2.0991	2.4250	1.1552	0.8656	37.84	15.606	18.028	28	5
<i>Evernia prunastri</i>	3	11.75	2.1016	2.4257	1.1542	0.8664	37.84	15.599	18.005	33	3
<i>Ramalina farinacea</i>	4	10.25	2.1009	2.4239	1.1537	0.8667	37.81	15.597	17.995	31	6
<i>Evernia prunastri</i>	5	7.25	2.1059	2.4293	1.1536	0.8669	37.85	15.580	17.973	40	4
<i>Ramalina farinacea</i>	6	4.25	2.1045	2.4249	1.1523	0.8678	37.82	15.597	17.973	47	5
<i>Evernia prunastri</i>	7	3.5	2.1042	2.4248	1.1524	0.8678	37.83	15.603	17.980	48	7
<i>Evernia prunastri</i>	8	15	2.1066	2.4232	1.1503	0.8693	37.80	15.597	17.942	40	3
<i>Evernia prunastri</i>	9	12	2.1007	2.4266	1.1552	0.8657	37.82	15.585	18.003	56	8
<i>Ramalina farinacea</i>	10 A	9	2.1000	2.4265	1.1555	0.8654	37.88	15.610	18.037	43	6
<i>Ramalina farinacea</i>	10 B	9	2.1055	2.4268	1.1526	0.8676	37.85	15.596	17.976	38	5
	Mean 10	9	2.1028	2.4267	1.1541	0.8665	37.86	15.603	18.006	41	5
<i>Ramalina farinacea</i>	11	8	2.1024	2.4244	1.1532	0.8672	37.74	15.569	17.953	51	7
<i>Evernia prunastri</i>	12	6	2.1061	2.4233	1.1506	0.8691	37.77	15.584	17.931	50	11
<i>Evernia prunastri</i>	13	4.75	2.0992	2.4280	1.1566	0.8646	37.89	15.607	18.051	37	7
<i>Hypogymnia physodes</i>	14 A	3.3	2.1156	2.4199	1.1438	0.8743	37.74	15.596	17.839	72	34
<i>Evernia prunastri</i>	14 B	3.3	2.1122	2.4233	1.1473	0.8716	37.80	15.597	17.894	76	19
	Mean 14	3.3	2.1139	2.4216	1.1455	0.8730	37.77	15.597	17.866	74	26
<i>Ramalina farinacea</i>	15	2.75	2.1061	2.4264	1.1521	0.8680	37.83	15.592	17.963	74	22
<i>Hypogymnia physodes</i>	16	2.5	2.1057	2.4264	1.1523	0.8678	37.84	15.597	17.972	64	7
<i>Evernia prunastri</i>	17 A	1.5	2.1248	2.4103	1.1344	0.8815	n.d.	n.d.	n.d.	80	16
<i>Hypogymnia physodes</i>	17 B	1.5	2.1216	2.4174	1.1395	0.8776	37.68	15.586	17.760	176	36
	Mean 17	1.5	2.1232	2.4139	1.1369	0.8796	37.68	15.586	17.760	128	26
<i>Evernia prunastri</i>	18 A	1.7	2.1093	2.4245	1.1494	0.8700	37.81	15.597	17.928	68	14
<i>Evernia prunastri</i>	18 B	1.7	2.1082	2.4254	1.1505	0.8692	37.81	15.588	17.934	39	11
	Mean 18	1.7	2.1087	2.4250	1.1500	0.8696	37.81	15.592	17.931	53	13
<i>Evernia prunastri</i>	19	11	2.1161	2.4192	1.1432	0.8747	37.63	15.555	17.782	45	18
<i>Evernia prunastri</i>	20	5.5	2.1083	2.4272	1.1513	0.8686	37.81	15.577	17.934	38	9
<i>Hypogymnia physodes</i>	21 A	1.5	2.1302	2.4052	1.1291	0.8857	37.48	15.581	17.592	108	72
<i>Ramalina farinacea</i>	21 B	1.5	2.1267	2.4082	1.1324	0.8831	37.53	15.582	17.645	99	49
<i>Ramalina farinacea</i>	21 B	1.5	2.1266	2.4082	1.1324	0.8831	37.52	15.581	17.645	99	49
	Mean 21	1.5	2.1285	2.4067	1.1307	0.8844	37.50	15.582	17.618	104	61
<i>Evernia prunastri</i>	22	2.6	2.1147	2.4221	1.1454	0.8731	37.76	15.589	17.855	94	8
<i>Hypogymnia physodes</i>	23 A	4.25	2.1096	2.4218	1.1480	0.8711	37.78	15.600	17.909	93	25
<i>Ramalina farinacea</i>	23 B	4.25	2.1131	2.4229	1.1466	0.8721	37.72	15.570	17.853	61	12
	Mean 23	4.25	2.1113	2.4223	1.1473	0.8716	37.75	15.585	17.881	77	19
<i>Evernia prunastri</i>	24	6.25	2.1087	2.4217	1.1485	0.8707	37.68	15.560	17.870	70	11
<i>Evernia prunastri</i>	25	12.75	2.1072	2.4224	1.1496	0.8699	37.79	15.598	17.931	34	6
<i>Hypogymnia physodes</i>	26	10.75	2.1113	2.4206	1.1465	0.8722	37.76	15.600	17.886	120	31
<i>Evernia prunastri</i>	27	10.75	2.1157	2.4150	1.1415	0.8761	37.66	15.593	17.799	95	29
<i>Ramalina farinacea</i>	28	5	2.1100	2.4211	1.1474	0.8715	37.76	15.596	17.896	70	10
<i>Ramalina farinacea</i>	29	4.75	2.1102	2.4206	1.1471	0.8718	37.72	15.582	17.874	155	17
<i>Evernia prunastri</i>	30	8.25	2.1108	2.4185	1.1457	0.8728	37.64	15.565	17.834	36	7
<i>Evernia prunastri</i>	31	6.5	2.1261	2.4098	1.1334	0.8823	37.45	15.540	17.613	35	13
<i>Ramalina farinacea</i>	32	5.25	2.1047	2.4246	1.1520	0.8680	37.78	15.583	17.952	43	8
<i>Ramalina farinacea</i>	33	6	2.1073	2.4233	1.1500	0.8696	37.73	15.569	17.903	31	8
<i>Ramalina farinacea</i>	34	8.75	2.1001	2.4250	1.1547	0.8660	37.73	15.559	17.967	32	5
<i>Evernia prunastri</i>	35	8.75	2.1056	2.4234	1.1510	0.8688	37.80	15.599	17.954	23	8
<i>Evernia prunastri</i>	36	13.75	2.1048	2.4276	1.1534	0.8670	37.81	15.575	17.964	47	7
	Air bus filter 1		2.1065	2.4318	1.1544	0.8662	37.913	15.590	17.998		
	Air bus filter 2		2.1091	2.4279	1.1511	0.8687	37.840	15.586	17.941		
	Air bus filter 3		2.1090	2.4274	1.1510	0.8688	37.859	15.596	17.951		
	Air bus filter 4		2.1071	2.4308	1.1536	0.8668	37.857	15.574	17.967		
	Air bus filter 5		2.1064	2.4303	1.1538	0.8667	37.895	15.593	17.990		
	Air bus filter 6		2.1084	2.4276	1.1514	0.8685	37.868	15.599	17.960		
	Unleaded gasoline 1		2.16387	2.36843	1.09453	0.91363	n.d.	n.d.	n.d.		
	Unleaded gasoline 2		2.09297	2.44427	1.16785	0.85627	n.d.	n.d.	n.d.		

n.d. : no determined

*EF = [metal/Al]sample/ [metal/Al]uppercrust. Upper crust values are taken from Taylor and Mc Lennan, 1995.

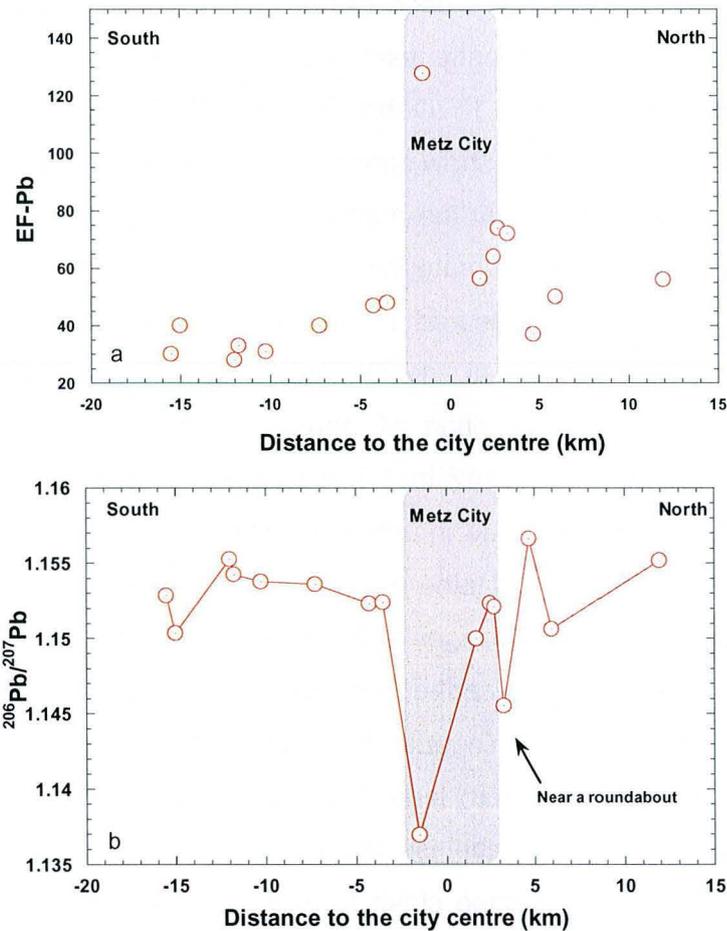


Figure V - 5 : S-N cross-sections showing Pb EF a) and Pb isotopic composition b) vs the distance (km) from the city centre. a) An increase of the EF towards the city centre is observed. b) The $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio shows a large variation from 1.155 to 1.135.

The high Pb EF measured in lichens suggests that most Pb is anthropogenic. The Pb isotopic composition will then be interpreted as reflecting the signal of atmospheric pollution sources. According to Tableau V - 3, heterogeneity of lead isotope ratios suggests that many sources, having distinct isotopic compositions, contributed to feed lichens with Pb. In the Pb-Pb space of Figure V - 6, it is surprising that MSWC materials do not plot on the Pb industrial line. This suggests either that the industrial Pb available in France is slightly different from the one used by Haack et al. to define the line, or that available industrial Pb is more heterogeneous than previously reported, and do not fit on a single line in a Pb-Pb isotope diagram.

However, the fact that lichens plot towards the Pb industrial line suggests that sources similar to those which were used to define the line are present in the area. Urban atmospheric particles recently sampled on air filters provided $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios ranging between 1.15 and 1.16 (Deboudt et al., 1999; Widory et al., 2004). The urban aerosols from bus air filters show similar homogeneous $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio. Their composition would approximately fit the mean composition of unleaded gasoline but also the composition of MSWC materials. This contrasts with the unradiogenic $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (less than 1.12) measured in urban aerosols collected in the 1980's (Grousset et al., 1994; Véron et al., 1999), although in a city (e.g. Grenoble, SE France), the Pb isotopic composition of aerosols may be highly variable, with $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios varying from 1.142 to 1.115 within a year of collection (Bollhöfer and Rosman, 2001). Moreover, lead in unleaded gasoline is not characteristic for its isotopic composition and not suitable to trace the gasoline combustion source emissions in France, as Pb is no longer added to gasoline since ca. 1999. Note that the measured concentration in unleaded gasoline is very low (2-300 $\mu\text{g}/\text{L}$, Roy, 1996 and this study). These results suggest that urban atmospheres are no longer dominated by unradiogenic Pb from leaded gasoline, as reported by Widory et al. (2004) for the city of Paris. Nevertheless, the composition discrepancy between the urban aerosols and lichens collected close to traffic roads within the city of Metz is certainly striking and needs to be addressed. The unradiogenic Pb in lichens certainly originates from the traffic road itself. Indeed, two lichens sampled 50 m and 250 m away from the same speedway show a consistent shift in isotopic composition, with $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ of 1.1415 (50 m, sample 27) and of 1.1465 (250 m, sample 26). Lichens with $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios as low as 1.13 were also measured. In the Pb-Pb diagram of Figure V - 6a, these samples plot towards the composition of leaded gasoline. This strongly suggests that lichens sampled near traffic roads may incorporate "old Pb" in the atmosphere. This Pb is probably fixed to small particles on the road side, which particles fly at more or less large distances while cars and trucks pass by. Why these particles are not sampled by the bus air filters is difficult to say. It may be because cleaning the city streets reduce significantly the amount of "old Pb" particles or simply because buses keep on riding on streets where traffic is slow, so that atmospheric remobilization is more difficult.

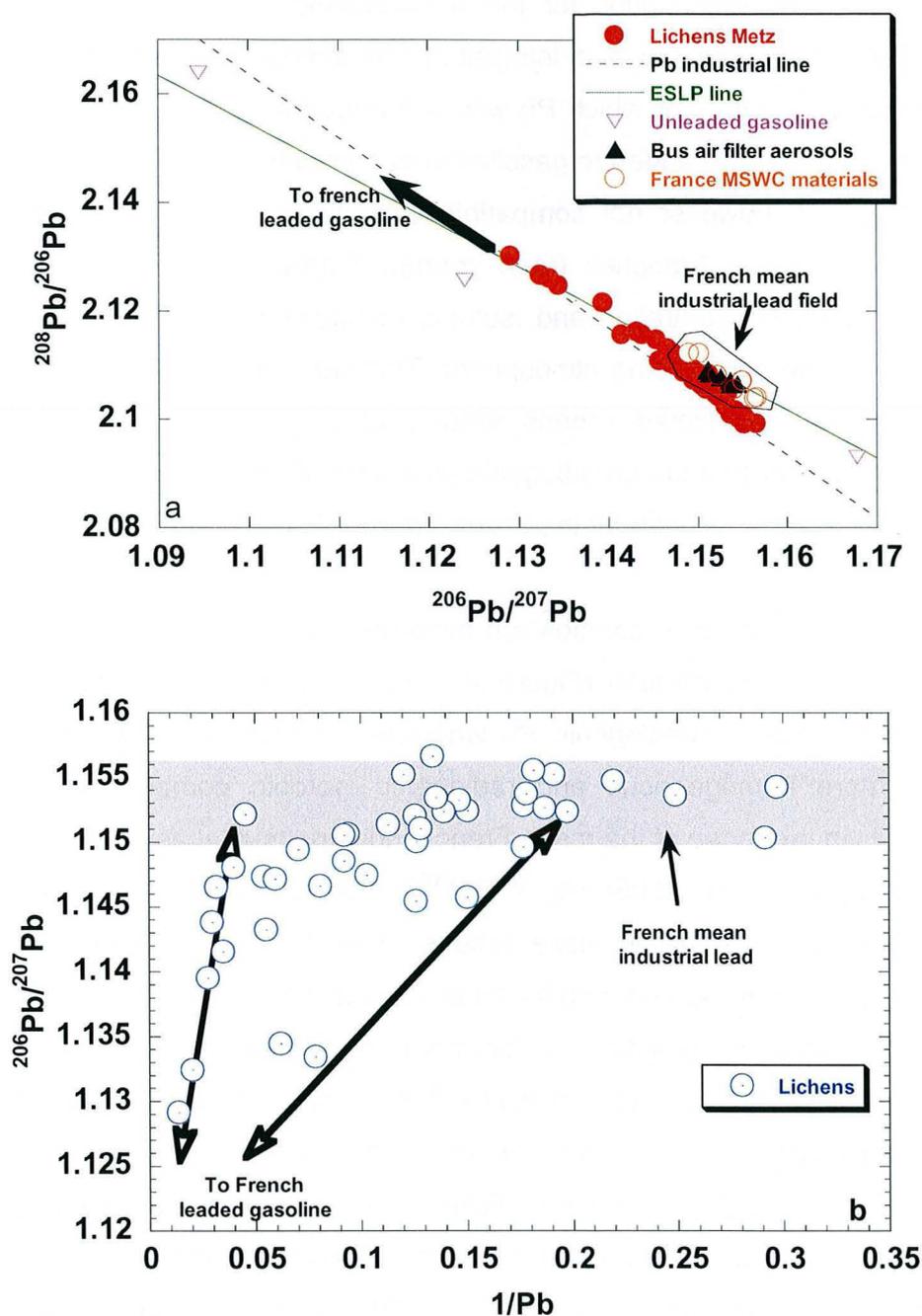


Figure V - 6 : a) All the lichen data in a $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ diagram. Unleaded gasoline from Roy 1996 and this study and French mean industrial lead field from Monna et al. 1997, Carignan et al. 2005, as defined by municipal solid waste combustors (MSWC) materials. ESPL (European Standard lead pollution) line and Pb industrial line are from Haack et al. 2002, 2003. b) Lichens data in a $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs $1/\text{Pb}$ diagram. Mixing between sources having different lead isotopic ratios and Pb concentrations are involved to explain the data distribution.

An alternative explanation for the unradiogenic Pb in lichens would be to consider that lichens are old and integrated the atmospheric signal over several years, including the ones for which Pb was still added in gasoline in large quantity. Indeed, the amount of Pb added to gasoline was considerably reduced in the 1990's. This hypothesis is however not compatible with the fact that most lichens were sampled on small tree branches (then young). Furthermore, Spiro et al. (2004) suggested that Pb concentration and isotopic composition in lichens rapidly get in equilibrium with the surrounding atmosphere. This was already observed for the Pb concentration in transplanted lichens around Metz (Signoret, 2002). For these reasons, we consider that the unradiogenic character of Pb contained in lichens near traffic roads is better explained by the re-emission of "old Pb" (from leaded gasoline) to the atmosphere.

The Pb isotopic composition measured in lichens is also coherent with the measured Pb concentration (Figure V - 6b). Indeed, lichens with the highest concentrations yielded unradiogenic Pb whereas samples with lower Pb contents tend to a more homogeneous and radiogenic isotopic composition. This later composition is in the range of the mean French industrial signal as defined by MSWC materials (Carignan et al., 2005) with $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios of 1.150 to 1.156. Although the Pb concentration is low in these lichens (3 to 7 $\mu\text{g.g}^{-1}$, Tableau V - 3), the corresponding Pb EF is high enough for these isotopic compositions to be interpreted as reflecting atmospheric pollution. Furthermore, in the diagram of Figure V - 6b, no trend towards a crustal composition field ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ of 1.19-1.20, Monna, et al., 1997; Elbaz-Poulichet, et al., 1984) is observed, confirming the anthropogenic character of Pb. The high Pb content for lichens having unradiogenic Pb supports the hypothesis that "old Pb" pollution from the leaded gasoline combustion is re-emitted to the atmosphere and trapped by lichens, in addition to the actual, more diffuse, atmospheric Pb pollution.

The data are also reported in a $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ diagram in Figure V - 7, along with composition fields of different possible source emission materials. Firstly, and as also observed in Figure V - 6a, the lichens do not form a single line, but rather 2 "branches", suggesting the involvement of several sources having distinct isotopic compositions. The two lines meet at the radiogenic end-member, very close to the mean composition of French industrial Pb.

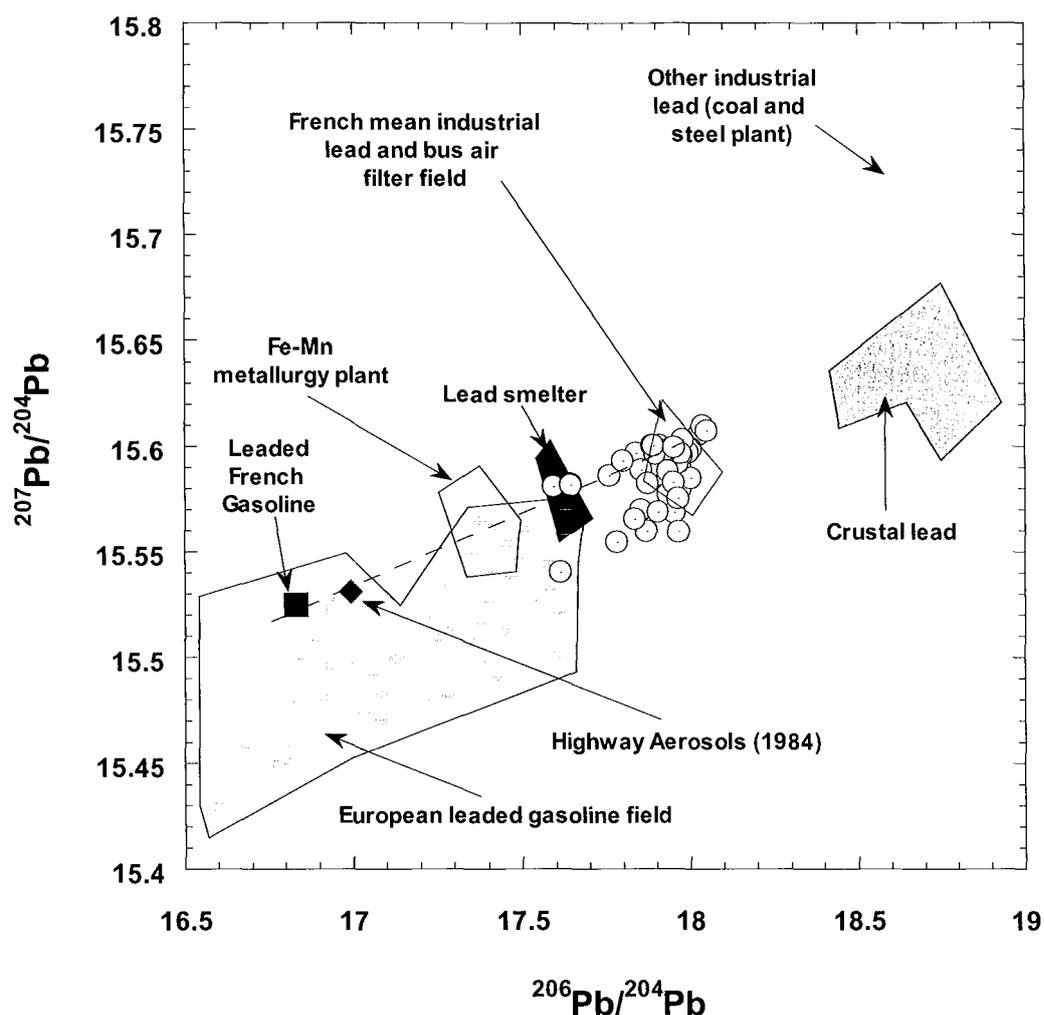


Figure V - 7 : Lichens data in a $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratio vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ diagram. Also shown in the diagram are composition fields of different possible source materials : French mean industrial lead (Carignan et al., 2005) and other industrial lead such as coal power plant or steel plant (Véron et al., 1999, Chiaradia and Cupelin, 2000), crustal lead (Elbaz-Poulichet et al., 1984), Pb smelter and Fe-Mn industry (Véron et al., 1999), European leaded gasoline (Roy, 1996, Alleman, 1997, Monna et al., 1997, Véron et al., 1999, Chiaradia and Cupelin, 2000). French leaded gasoline (Monna et al., 1997), and aerosols collected near a French Highway (Véron et al., 1999) plot on the high $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ trend define by lichens.

Examples of some radiogenic industrial Pb in Europe are reported in the literature and mostly comprise metallurgical plants and coal power plants (Aberg et al., 1999; Chiaradia and Cupelin, 2000; Haack et al., 2002; Hansmann and Köppel,

2000; Véron et al., 1999; Walraven et al., 1997). A review of all the possible Pb emitters to the atmosphere in the studied area is difficult to do and not done. However, many of such industries are common within and around a medium size city like Metz. The unradiogenic sources seem to comprise two major end-members. The one with the higher $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ is certainly represented by the leaded gasoline "old Pb" pollution as available leaded gasoline in France at the time had a composition that fits on the trend. Furthermore, aerosols sampled near highways in France (Véron et al., 1999) also plot on that trend. The unradiogenic end-member with lower $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ is more difficult to identify. Examples of industrial Pb having a composition fitting that second trend are scarce in the literature. Spiro et al (2004) have reported low $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ for transplanted lichens in Russia around a major smelter. Available isotopic data on agriculture materials are also scarce in the literature and reported Pb isotopic ratios are very radiogenic (Roy and Négrel, 2001).

1.6. Conclusions

Trace metal concentrations and lead isotopic compositions have been measured in epiphytic lichens sampled in the urban area of Metz (NE France) within a 15 km diameter around the city centre. For the first time, the results permit to map the atmospheric dispersion and deposition of the HM at a local scale. Trace metal concentrations are higher in the city centre than in the surrounding area. High concentrations are also found in the NW part of the studied area. Calculated enrichment factors indicates that HM are derived from anthropogenic activities at all sites. Anthropogenic HM contribution to the lichen samples are at least 93 % (found for Cu) and up to 99,9 % (observed for Cd). The dispersal of HM may be correlated with the major wind directions and/or secondary ponctual pollution sources. Lead and Cd concentrations and EF decrease rapidly within 5 km diameter away from the city centre, and slowly further away but it is less clear for Cu and Zn. Heavy metals may have either similar anthropogenic sources or similar atmospheric behaviour.

Lead isotopic compositions measured in lichens show a coherent geographical repartition and is interpreted as the result of a mixing between different anthropogenic sources. The isotopic composition of aerosols collected on municipal bus air filter indicates that atmospheric lead in urban atmosphere is no longer

dominated by unradiogenic Pb from leaded gasoline combustion. Unradiogenic Pb in lichens collected in the city near high traffic roads is interpreted as reflecting "old Pb pollution" re-emitted to the atmosphere. This study shows that urban and the more diffuse rural atmospheric Pb pollution are now less contrasted in terms of their isotopic composition.

Such a survey of the atmospheric pollution and associated maps may provide a reference framework for future studies. Comparisons through time will permit to monitor the evolution of the urban atmosphere and to estimate the atmospheric impact of new plants and their implications on the surrounding environment.

Acknowledgements

Jonathan Signoret is acknowledged for his help in the determination of the lichen species. Luc Marin is acknowledged for his help in the sampling. Jitka Lhomme, Danièle Dole and Luc Marin are acknowledged for their technical help in the laboratory. Financial support was provided by the French Agency for Environment and Energy Management (ADEME) and by the society Haganis.

2. Etude isotopique du Zn

En complément des analyses élémentaires dans les lichens et des analyses isotopiques de Pb présentées précédemment, la composition isotopique de Zn a été mesurée dans 25 lichens (Tableau V - 4). Le choix des lichens s'est fait en fonction de leur répartition géographique et des particularités révélées par la composition isotopique de Pb. Ainsi, les lichens de la coupe sud-nord précédemment décrite, ainsi que les lichens les plus proches de la ville, ceux montrant une influence par le Pb carburant et certains désignés comme ruraux, ont été analysés.

Les résultats des analyses isotopiques sont reportés dans le Tableau V - 4 avec un rappel des concentrations et du facteur d'enrichissement. La gamme de variation du rapport $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ dans les lichens de Metz est de l'ordre de 0.5 ‰ (Figure V - 8). Cette variation est relativement faible compte tenu de la reproductibilité moyenne de 0.10 ‰ sur ce même rapport pour le lichen de référence BCR CRM 482 dont le $\delta^{66}\text{Zn}$ a pour valeur moyenne 0.07 ± 0.10 ‰. Tous les échantillons se trouvent, à l'incertitude près, sur la droite de fractionnement de masse théorique dans l'espace isotopique $\delta^{66}\text{Zn} - \delta^{68}\text{Zn}$ (Figure V - 8).

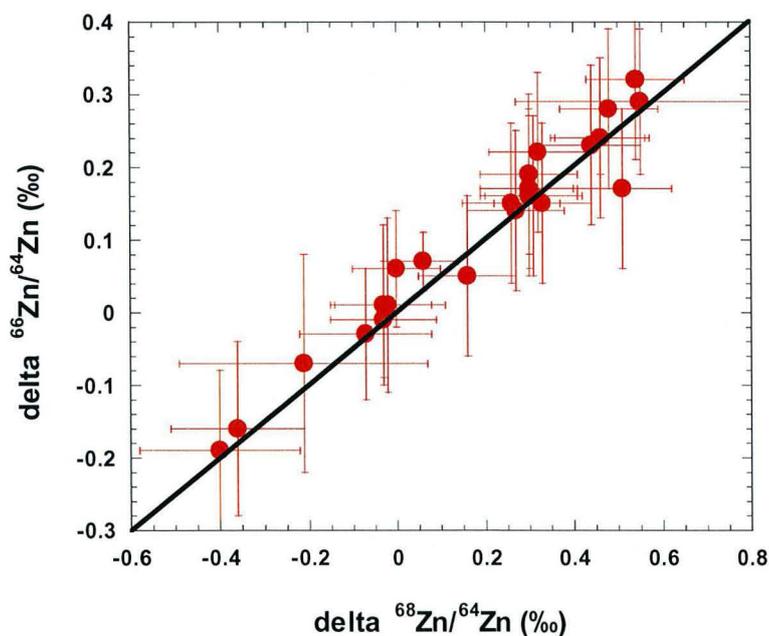


Figure V - 8 : $\delta^{66}\text{Zn}$ en fonction de $\delta^{68}\text{Zn}$ pour les échantillons de lichens. La droite de fractionnement de masse théorique $\delta^{66}\text{Zn} = 0.5 * \delta^{68}\text{Zn}$ est également reportée

Tableau V - 4 : Concentration, facteur d'enrichissement et composition isotopique du Zn mesurés dans les lichens dans et autour de la ville de Metz avant la mise en service de l'UVE. Les valeurs possédant un écart type font référence aux échantillons qui ont subi au minimum 4 "bracketting". Le chiffre à côté du BCR CRM permet de distinguer les différentes mise en solution.

Echantillon	Distance du centre ville (km)	Zn ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	EF-Zn	$^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$	2*écart type	$^{68}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$	2*écart type
1	15.5	61	90	0.01	0.12	-0.02	0.13
2	12	43	66	0.06	0.08	0.00	0.10
3	11.75	51	134	0.29	0.10	0.55	0.28
4	10.25	50	77	-0.19	0.11	-0.40	0.18
5	7.25	34	90	0.24	0.05	0.46	0.10
6	4.25	43	106	-0.01	0.08	-0.03	0.12
7	3.5	43	87	0.01	-	-0.03	-
8	15	53	166	0.23	-	0.44	-
9	12	40	90	0.14	-	0.27	-
10	9	31	69	0.24	-	0.46	-
12	6	54	71	0.17	-	0.30	-
14	3.3	98	59	0.28	-	0.48	-
17	1.5	80	111	0.07	0.04	0.06	0.08
18	1.7	91	122	0.15	-	0.26	-
20	5.5	68	84	0.19	-	0.30	-
21	1.5	168	67	-0.07	0.15	-0.21	0.28
22	2.6	54	170	0.15	-	0.33	-
24	6.25	62	108	0.22	-	0.32	-
26	10.75	131	140	-0.16	0.12	-0.36	0.15
27	10.75	119	106	0.16	-	0.31	-
29	4.75	72	177	-0.03	0.09	-0.07	0.15
30	8.25	43	69	0.16	-	0.30	-
32	5.25	54	78	0.32	-	0.54	-
34	8.75	74	139	0.17	-	0.51	-
35	8.75	76	63	0.05	-	0.16	-
BCR CRM 482 #1				0.13	-	0.12	-
BCR CRM 482 #1				0.08	-	0.19	-
BCR CRM 482 #2				0.06	-	0.04	-
BCR CRM 482 #2				0.00	-	0.03	-
BCR CRM 482 #3				0.10	-	0.20	-
BCR CRM 482 #3				0.03	-	-0.02	-
moyenne BCR CRM 482		100.6^A	105	0.07	0.10	0.09	0.18

^AValeurs de référence. FE calculé avec les valeurs de référence Zn et Al

La distribution de la composition isotopique des lichens (Figure V - 9) donne une moyenne de $\delta^{66}\text{Zn} = 0.11 \text{ ‰} (\pm 0.27)$ et une médiane avec un $\delta^{66}\text{Zn}$ de 0.15 ‰ . La médiane et la moyenne sont confondues à l'incertitude près, la distribution suit

presque une loi normale centrée. La plus grande partie des lichens montre un $\delta^{66}\text{Zn}$ entre 0.12 ‰ et 0.15 ‰. Seulement 5 lichens montrent un $\delta^{66}\text{Zn}$ inférieur à zéro et les lichens restants (7) ont un $\delta^{66}\text{Zn}$ supérieur ou égal à 0.2 ‰.

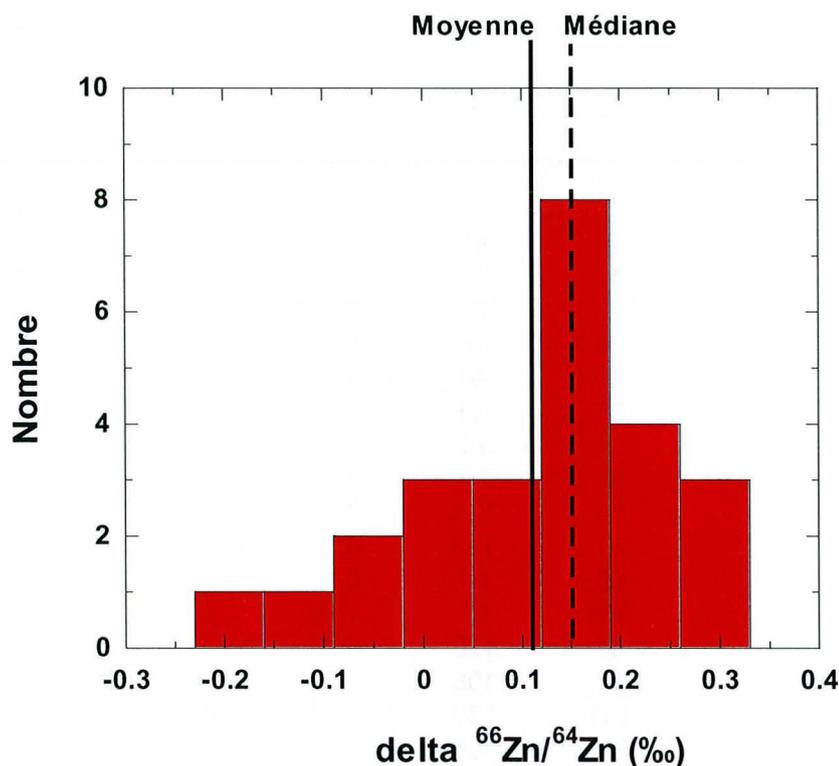


Figure V - 9 : Distribution du $\delta^{66}\text{Zn}$ dans les lichens. La moyenne et la médiane sont également reportées. Elles sont identiques à l'incertitude près.

Des analyses de la composition isotopique de Zn des lichens de la coupe sud-nord, ne montrent pas un profil similaire à celui obtenu avec le Pb (Figure V - 10). La variation la plus importante de la composition isotopique de Zn est enregistrée pour deux lichens distants de seulement 1.5 km mais n'est pas localisée proche du centre ville (Figure V - 10). Sur la Figure V - 10, il peut être observé que la composition isotopique de Zn n'est pas corrélée avec la position géographique de l'échantillon. Cependant, une moyenne plus élevée et une amplitude plus faible de la variation de la composition isotopique de Zn dans la partie Nord de la coupe ($\delta^{66}\text{Zn} = 0.21 \pm 0.13$) sont observées par rapport à la partie Sud ($\delta^{66}\text{Zn} = 0.08 \pm 0.31$ ‰).

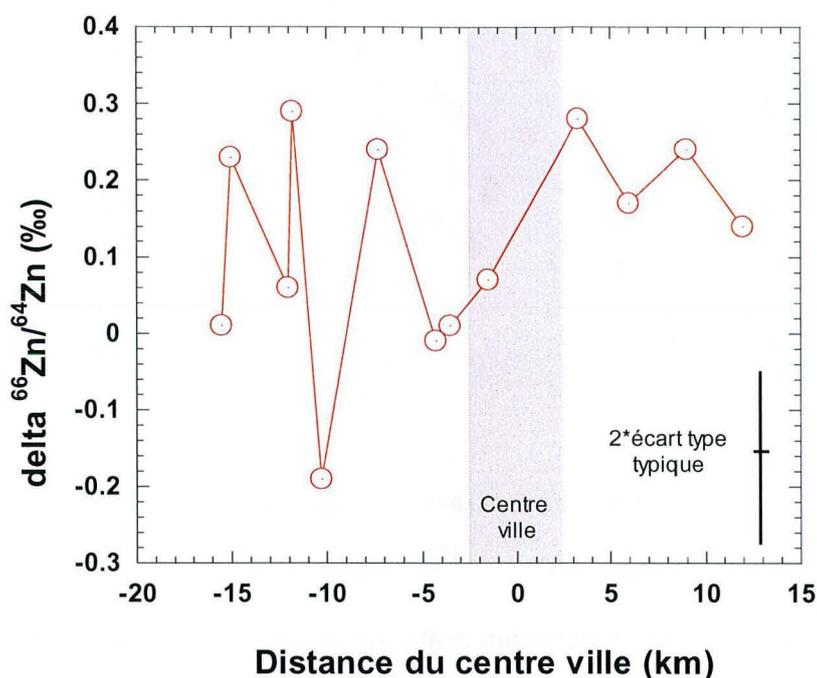


Figure V - 10 : Composition isotopique de Zn des lichens le long d'une coupe sud-nord passant par le centre ville.

La distribution isotopique du Zn semble plus complexe que celle du Pb mais en même temps plus homogène. Aucune relation simple n'est observée dans un diagramme de mélange classique $\delta^{66}\text{Zn}$ en fonction de $1/\text{Zn}$ (Figure V - 11). L'absence de relation claire entre la composition isotopique du Zn et sa concentration indique qu'il peut exister une multiplicité de sources d'émissions de Zn mais ne possédant pas des compositions isotopiques très différentes.

Devant le problème posé pour les interprétations de la composition isotopique de Zn dans les lichens, la discussion se fera sur la globalité des résultats présentés dans le chapitre suivant.

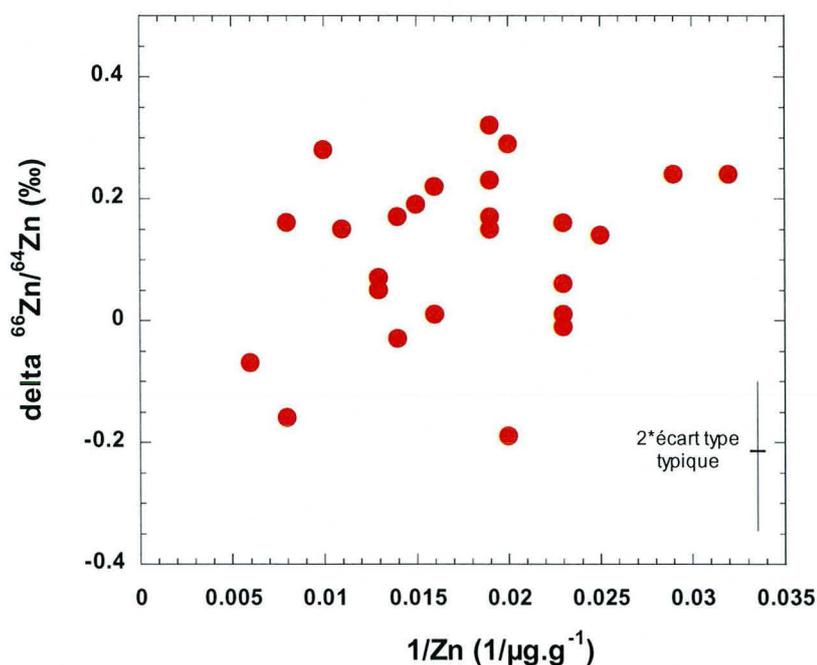


Figure V - 11 : Variation de la composition isotopique de Zn dans les lichens en fonction de l'inverse de sa concentration.

3. Références

Aberg, G., Pacyna, J.M., Stray, H. et Skjelkvale, B.L., 1999. The origin of atmospheric lead in Oslo, Norway, studied with the use of isotopic ratios. *Atmospheric Environment*, 33: 3335-3344.

Bergamaschi, L. et al., 2002. Determination of trace elements and evaluation of their enrichment factors in Himalayan lichens. *Environmental Pollution*, 120(1): 137-144.

Bollhöfer, A. et Rosman, K.J., 2001. Isotopic source signatures for atmospheric lead : The Northern Hemisphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(11): 1727-1740.

- Boutron, C.F., Candelone, J.-P. et Hong, S., 1995. Greenland snow and ice cores : unique archives of large-scale pollution of the troposphere of the Northern Hemisphere by lead and other heavy metals. *The Science of the Total Environment*, 1995(160/161): 233-241.
- Carignan, J. et Gariépy, C., 1995. Isotopic composition of epiphytic lichens as a tracer of sources of atmospheric lead emissions in southern Québec, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(21): 4427-4433.
- Carignan, J., Hild, P., Mevelle, G., Morel, J. et Yeghicheyan, D., 2001. Routine analyses of trace elements in geological samples using flow injection and low pressure on line liquid chromatography coupled to ICP-MS : A study of geochemical reference material BR, DR-N, EB-N, AN-G and GH. *Geostandards Newsletter*, 25(2-3): 187-198.
- Carignan, J., Libourel, G., Cloquet, C. et LeForestier, L., 2005. Lead isotopic composition of fly ash and flue gas residues from municipal solid waste combustors in France : Implications for atmospheric lead source tracing. *Environmental Science and Technology*, 39: 2018-2024.
- Carignan, J., Simonetti, A. et Gariépy, C., 2002. Dispersal of atmospheric lead in northeastern North America as recorded by epiphytic lichens. *Atmospheric Environment*, 36: 3759-3766.
- Carreras, H.A. et Pignata, M.L., 2002. Biomonitoring of heavy metals and air quality in Cordoba city, Argentina, using transplanted lichens. *Environmental Pollution*, 117: 77-87.
- Chiaradia, M. et Cupelin, F.F., 2000. Behaviour of airborne lead and temporal variations of its source effects in Geneva (Switzerland) : comparison of anthropogenic versus natural processes. *Atmospheric Environment*, 34: 959-971.

- Deboudt, K., Flament, P., Weis, D., Menessier, J.-P. et Maquinghen, P., 1999. Assessment of pollution aerosols sources above the Straits of Dover using lead isotope geochemistry. *The Science of the Total Environment*, 236: 57-74.
- Doucet, F.J. et Carignan, J., 2001. Atmospheric Pb isotopic composition and trace metal concentration as revealed by epiphytic lichens : an investigation related to two altitudinal sections in eastern France. *Atmospheric Environment*, 35: 3681-3690.
- Elbaz-Poulichet, F., Holliger, P., W.W.Huang et Martin, J.M., 1984. Lead cycling in estuaries, illustrated by the Gironde estuary, France. *Nature*, 308: 409-411.
- Flament, P., Bertho, M.-L., Deboudt, K., Véron, A. et Puskaric, E., 2002. European isotopic signatures for lead in atmospheric aerosols : a source apportionment based upon $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios. *The Science of the Total Environment*, 296: 35-57.
- Fujita, S., Takahashi, A., Weng, J.H., Huang, L.F. et Kim, H.K., 2000. Precipitation chemistry in East Asia. *Atmospheric Environment*, 34: 525-537.
- Getty, S.R., Gutzler, D.S., Y.Asmerom, Shearer, C.K. et Free, S.J., 1999. Chemical signals of epiphytic lichens in southwestern North America; natural versus man-made sources for airborne particulates. *Atmospheric Environment*, 33(30): 5095-5104.
- Govindaraju, K., 1994. Compilation of working values and sample description for 383 geostandards. *Geostandards Newsletter*, 18(Special issue): 158pp.
- Grousset, F.E. et al., 1994. Transient Pb isotopic signatures in the eastern European atmosphere. *Environmental Science and Technology*, 28: 1605-1608.
- Haack, U.K., Gutsche, F.H., Plessow, K. et Heinrichs, H., 2002. On the isotopic composition of Pb in cloud waters in central Germany. A source discrimination study. *Water, Air, and Soil Pollution*, 139: 261-288.

- Haack, U.K., Heinrichs, H., Gutsche, F.H. et Plessow, K., 2003. On the isotopic composition of Pb in soil profiles of Northern Germany : Evidence for pollutant Pb from a continent-wide mixing system. *Water, Air, and Soil Pollution*, 150: 113-134.
- Hansmann, W. et Köppel, V., 2000. Lead-isotopes as tracers of pollutants in soils. *Chemical Geology*, 171(1): 123-144.
- Hopper, J.F., Ross, H.B., Sturges, W.T. et Barrie, L.A., 1991. Regional source discrimination of atmospheric aerosols in Europe using the isotopic composition of lead. *Tellus*, 43 B: 45-60.
- Manhès, G., Allègre, C.J., Dupré, B. et Hamelin, B., 1980. Lead isotope study of basic-ultrabasic layered complexes : speculations about the age of the Earth and primitive mantle characteristics. *Earth and Planetary Science Letters*, 47: 370-382.
- Monna, F., Clauer, N. et Lancelot, J.R., 2000. Influence of anthropogenic activity on the lead isotope signature of Thau Lake sediments (southern France): origin and temporal evolution. *Applied Geochemistry*, 15(15): 1291-1305.
- Monna, F., J. Lancelot et Lewis, J.T., 1997. Pb Isotopic Composition of Airborne Particulate Material from France and the Southern United Kingdom: Implications for Pb Pollution Sources in Urban Areas. *Environmental Science and Technology*, 31(8): 2277-2286.
- Narita, Y., Tanaka, S. et Santosa, S.R., 1999. a study on the concentration, the distribution, and the behavior of metals in atmospheric particulate matter over the North Pacific Ocean by using inductively coupled plasma mass spectrometry equipped with laser ablation. *Journal of Geophysical Research*, 104(D21): 26859-26866.

- Nriagu, J.O. et Pacyna, J.M., 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, 333(12 May): 134-139.
- Patterson, C.C. et Settle, D.M., 1987. Review of data on eolian fluxes of industrial and natural lead to the lands and seas in remote region on a global scale. *Marine Chemistry*, 22: 137-162.
- Roy, S. et Négrel, P., 2001. A Pb isotope and trace element study of rainwater from the Massif Central (France). *The Science of the Total Environment*, 277: 225-239.
- Scerbo, R. et al., 2002. Lichen (*Xanthoria parietina*) biomonitoring of trace element contamination and air quality assessment in Pisa Province (Tuscany, Italy). *The Science of the Total Environment*, 286: 27-40.
- Simonetti, A., Gariépy, C. et Carignan, J., 2003. Tracing sources of atmospheric pollution in Western Canada using the Pb isotopic composition and heavy metal abundances of epiphytic lichens. *Atmospheric Environment*, 37(20): 2853-2865.
- Taylor, S.R. et McLennan, S.M., 1995. The geochemical evolution of the continental crust. *Reviews of Geophysics*, 33(2): 241-265.
- Thirlwall, M.F., 2002. Multicollector ICP-MS analysis of Pb isotopes using a ^{207}Pb - ^{204}Pb double spike demonstrates up to 400 ppm/amu systematic errors in TI-normalization. *Chemical Geology*, 184: 255-279.
- Véron, A. et al., 1999. Isotopic evidence of pollutant lead sources in northwestern France. *Atmospheric Environment*, 33: 3377-3388.
- Walraven, N., Os, B.J.H.V., Klaver, G.T., Baker, J.H. et Vriend, S.P., 1997. Trace element concentrations and stable lead isotopes in soils as tracers of lead

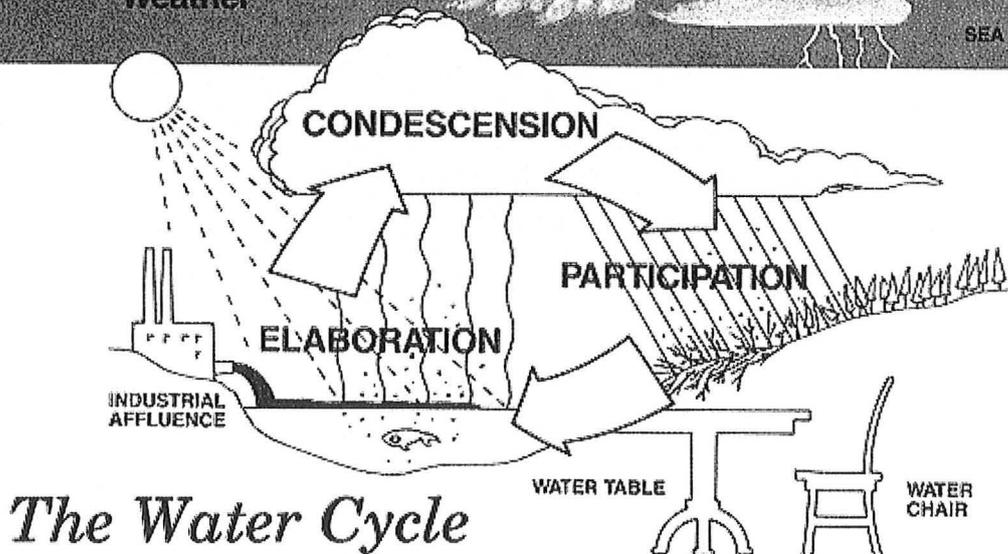
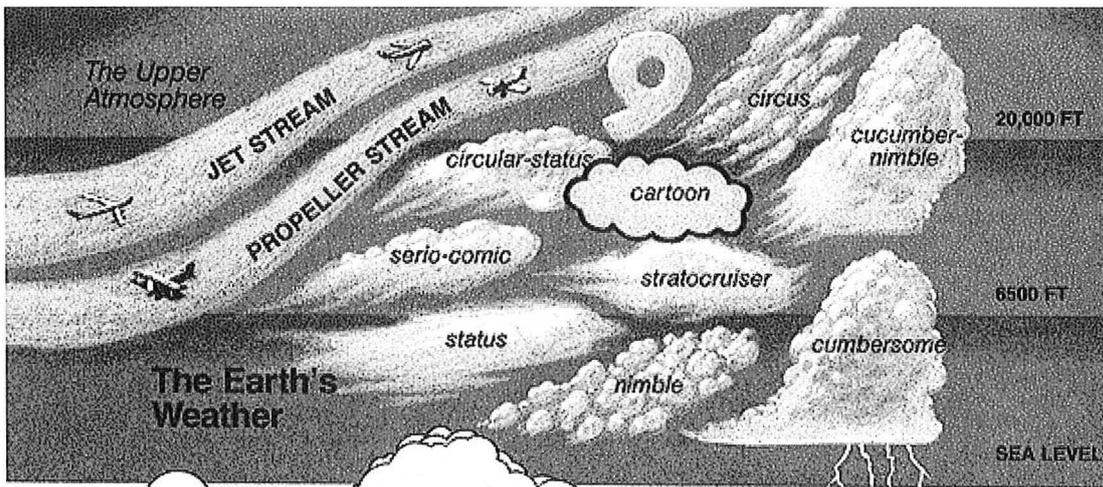
pollution in Graft-De Rijp, the Netherlands. *Journal of Geochemical Exploration*, 59(1): 47-58.

Weiss, D., Shotyk, W., Appleby, P.G., Kramers, J.D. et Cheburkin, A.K., 1999. Atmospheric Pb deposition since the industrial revolution recorded by five swiss peat profiles : enrichment factors, fluxes, isotopic composition, and sources. *Environmental Science and Technology*, 33(9): 1340-1352.

Weiss, D.J. et al., 2004. Accurate and precise Pb isotope ratio measurements in environmental samples by MC-ICP-MS. *International Journal of Mass Spectrometry*, 232(3): 205-215.

Widory, D. et al., 2004. The origin of atmospheric particles in Paris: a view through carbon and lead isotopes. *Atmospheric Environment*, 38(7): 953-961.

Chapitre VI : Suivi de l'impact environnemental de l'usine de valorisation énergétique



1. Echantillonnage

Pour évaluer l'impact environnemental de l'UVE (un peu plus de 2 ans après sa mise en service), une nouvelle campagne d'échantillonnage de lichens a été réalisée en octobre 2003. Lors de cet échantillonnage, 33 lichens ont été prélevés sur les 36 sites de la campagne de 2001 (Figure V - 2), aucun lichen n'ayant été retrouvé aux points 26, 28 et 31. De plus, des prélèvements d'aérosols (inférieur à 10 μm , PM 10) sur filtres, de granulométrie inférieure à 1,2 μm , ont été réalisés par LECES Environnement et ceux prélevés entre le 28/08/02 et le 10/09/02 sur trois stations situées dans le champ proche de l'usine de valorisation énergétique ont été analysés. En complément, des particules prélevées sur des filtres à air de bus intégrant un signal sur neuf mois, de juillet 2002 à mars 2003 ont été analysées. Ces différents prélèvements d'aérosols urbains représentent un temps d'intégration de plusieurs mois pour les filtres à air de bus à une semaine pour les PM 10.

2. Les résultats

Les résultats obtenus pour les éléments majeurs et traces des lichens de 2003 (Figure VI - 1, Tableau VI - 1) montrent les mêmes relations que ceux obtenus sur les lichens de 2001. Les éléments crustaux sont appauvris de plus d'un ordre de grandeur dans les lichens par rapport à la croûte continentale supérieure alors que les éléments anthropiques montrent des rapports allant jusqu'à 1 voir plus. Les lichens de 2003 ont des concentrations minérales moyennes légèrement plus élevées que ceux de 2001 (Figure VI - 1) et montrent une plus grande dispersion.

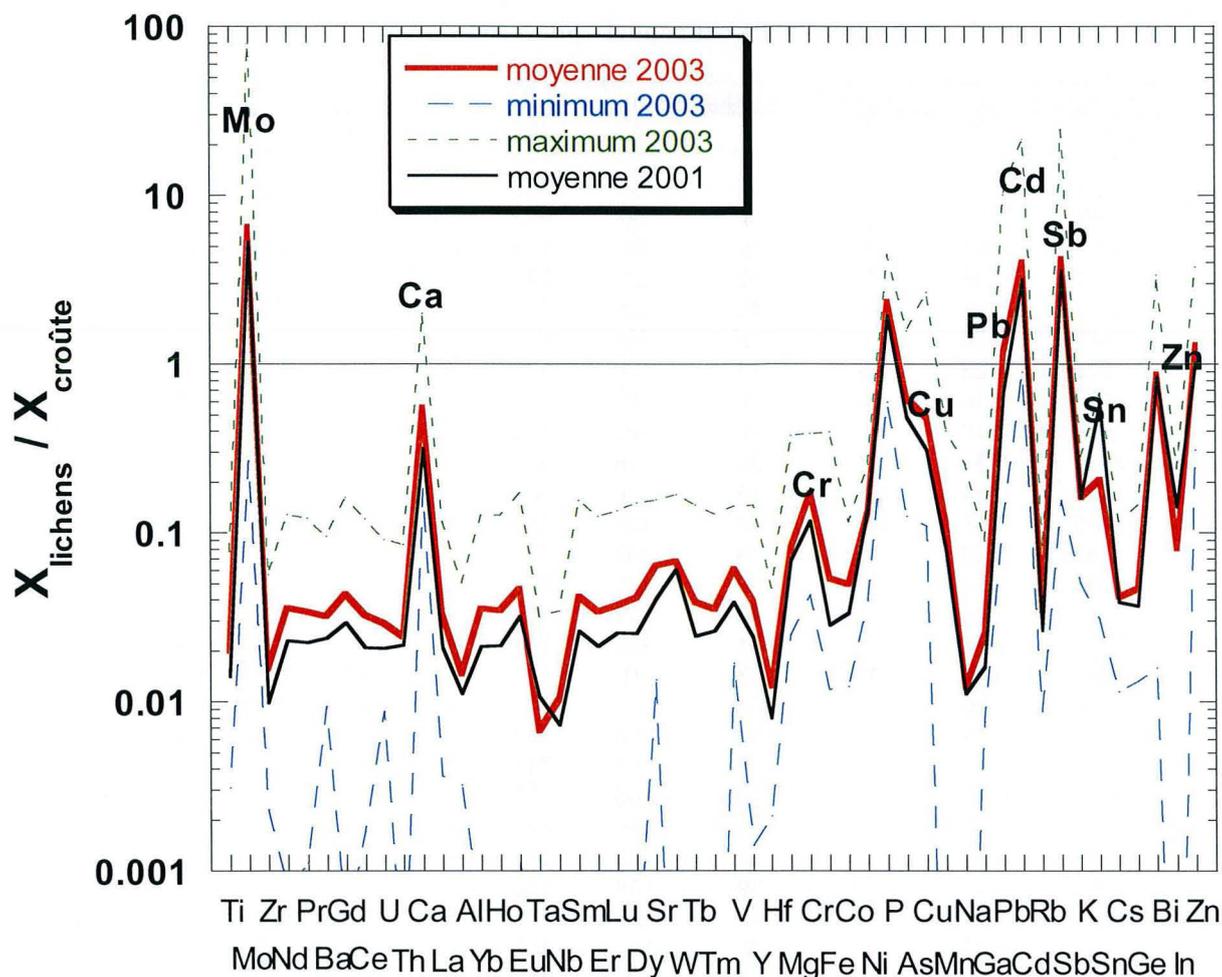


Figure VI - 1 : Concentration moyenne des éléments dans les lichens de 2001 et 2003 normalisée à la concentration de la croûte continentale supérieure. Le minimum et maximum des lichens de 2003 sont également reportés.

Il est difficile de comparer les concentrations obtenues en 2003 avec celles de 2001 car beaucoup de paramètres peuvent influencer les concentrations mesurées, notamment la quantité d'aérosols minéraux présents dans les lichens. Pour s'affranchir de ces problèmes potentiels, il est plus intéressant de comparer des rapports normalisés sur un élément représentatif des aérosols minéraux comme l'Al (Figure VI - 2).

Tableau VI - 1 : Concentration de Al, Cd, Cu, Pb, Zn et facteur d'enrichissement de Cd, Cu, Pb et Zn pour les lichens de 2003. Le facteur d'enrichissement de Pb et de Zn pour les lichens de 2001 est reporté pour comparaison.

Echantillon	Al (µg/g)	Cd (µg/g)	Cu (µg/g)	Pb (µg/g)	Zn (µg/g)	FE Cd	FE Cu	FE Pb	FE Zn	FE Pb ₂₀₀₁	FE Zn ₂₀₀₁
1	622	0.15	6	5	59	199	33	34	107	30	90
2	823	0.15	7	5	57	145	26	27	78	28	66
3	484	0.24	5	4	65	402	36	35	152	31	134
4	259	0.20	5	4	56	642	65	60	245	31	77
5	455	0.22	6	5	52	392	40	48	128	38	90
6	1302	0.36	13	12	95	225	33	36	82	45	106
7	1077	0.25	12	15	95	187	37	57	100	48	87
8	445	0.55	6	5	104	1018	46	49	264	38	166
9	1228	0.22	8	11	61	145	20	35	57	60	113
10	1074	0.16	3	3	37	121	10	9	39	40	72
11	852	0.16	7	6	55	151	25	26	73	51	109
12	4041	0.33	19	35	138	66	15	35	39	53	85
13	635	0.24	6	18	54	306	32	117	96	37	81
14	2490	0.57	19	46	124	187	25	75	57	72	68
15	1233	0.50	16	39	103	330	42	127	94	74	88
16	677	0.74	7	20	82	899	32	120	137	52	89
17	894	1.26	24	35	112	1153	87	159	142	124	144
18	2255	2.11	25	31	182	769	35	55	91	53	99
19	1384	0.21	15	23	91	127	34	67	74	45	56
20	836	0.76	11	32	149	741	43	156	202	38	84
21	3017	0.53	67	201	268	143	71	268	101	99	72
22	580	0.51	11	26	106	715	60	181	206	89	170
23	1228	0.24	8	15	106	159	22	50	97	75	99
24	1186	0.32	11	29	96	224	30	97	92	67	108
25	521	0.24	10	9	85	374	60	72	184	34	80
27	2466	0.41	20	39	158	136	25	63	73	91	106
29	2244	0.37	17	42	137	135	25	75	69	148	177
30	1339	0.30	7	9	131	187	18	27	111	33	70
32	1212	0.36	11	17	68	246	29	56	63	41	78
33	492	0.31	8	13	67	516	53	108	155	24	54
34	572	0.18	6	6	40	255	34	41	79	26	106
35	822	0.11	4	9	34	109	19	46	47	23	63
36	406	0.09	3	5	22	176	27	47	61	45	82

Les rapports élémentaires moyens normalisés à l'Al ne montrent pas de systématique de variation. Ils n'ont pas évolués de plus de 20 % entre 2003 et 2001 (Figure VI - 2), excepté pour quelques éléments comme le Fe qui enregistre une augmentation moyenne de 60 % ou le Sn qui lui enregistre une diminution moyenne de 60 %.

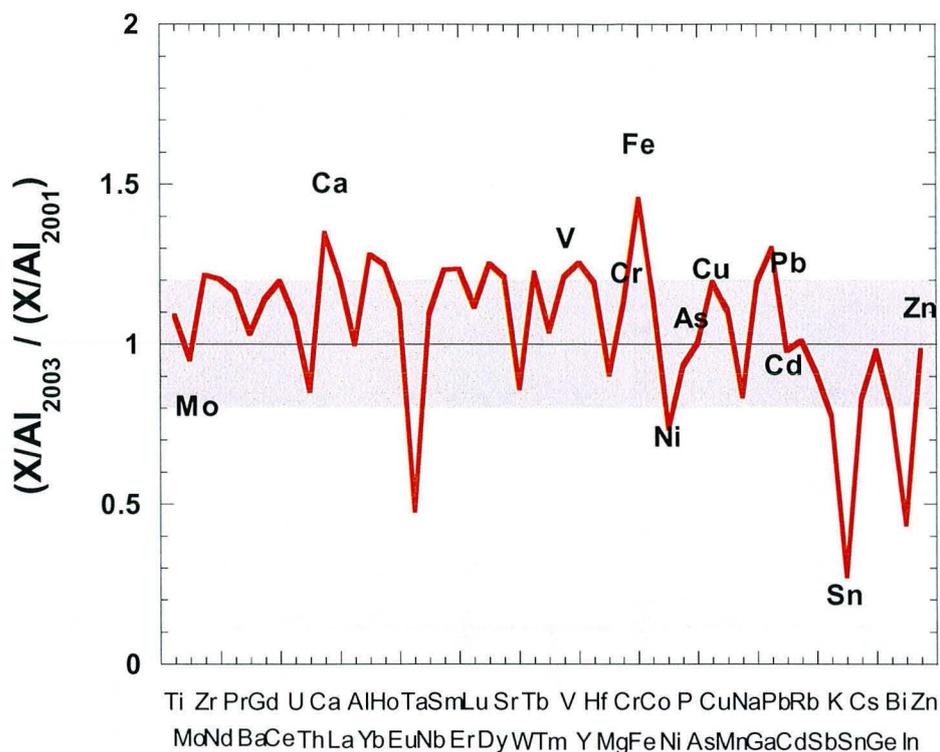


Figure VI - 2 : Variation du rapport moyen des éléments (X) normalisé à l'Al entre 2003 et 2001. La bande grisée représente un intervalle de 20 % de variation entre 2003 et 2001.

En comparant de façon plus détaillée l'évolution des métaux (Figure VI - 3), des variations importantes de la concentration entre 2001 et 2003 sont observées. La comparaison des rapports normalisés à Al révèle une large gamme de valeurs, variant de 0 à 6, la plupart des métaux pouvant atteindre des rapports 3 fois plus élevés en 2003 qu'en 2001. Malgré ces grandes variations ponctuelles dans les apports métalliques, la médiane de la distribution des rapports pour tous ces métaux reste très proche de 1. Ceci indique que le flux des retombées atmosphériques des métaux n'a pas beaucoup évolué entre 2001 et 2003. Par contre, le V montre une médiane significativement supérieure à 1. Cet enrichissement pourrait être lié à l'augmentation de l'utilisation des pots catalytiques. Afin d'aller plus loin dans l'identification des variations et de l'impact de l'implantation de l'UVE et au vu de la

similitude des résultats entre les 2 campagnes d'échantillonnage, seul les comportements du Pb et du Zn seront abordés de façon plus détaillée.

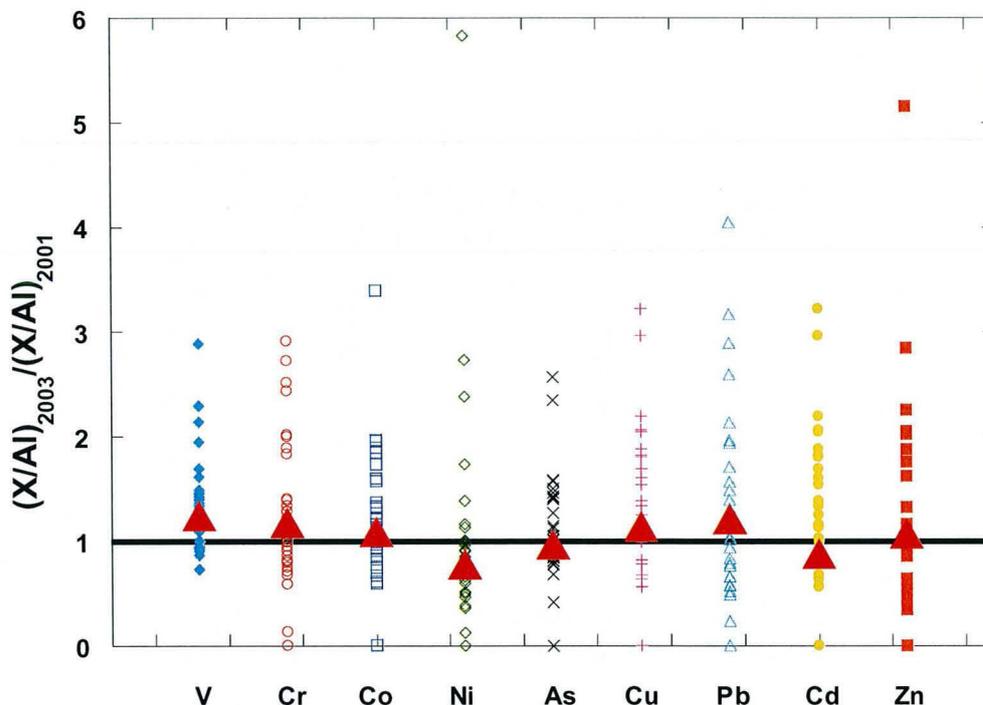


Figure VI - 3 : Variation entre 2001 et 2003 de certains métaux mesurés dans les lichens provenant du même site d'échantillonnage. X fait référence aux différents éléments. Les triangles symbolisent la médiane.

Pour approfondir l'évolution du Pb et du Zn dans l'atmosphère et son origine entre 2001 et 2003, les facteurs d'enrichissements (FE) calculés pour les lichens sont particulièrement intéressants (Figure VI - 4, Tableau VI - 1). La distribution log normal observée est relativement similaire pour les deux campagnes et pour les deux éléments. Cependant, un étalement un peu plus important est observé en 2003 qu'en 2001 (Tableau VI - 1, Figure VI - 4). Bien que les répartitions entre 2001 et 2003 soient assez similaires, certains échantillons d'un même site d'échantillonnage montrent des changements importants de leur FE entre 2001 et 2003, avec notamment des lichens ayant des valeurs de FE Pb et FE Zn supérieures à 250 et une valeur de FE Pb de 9, les FE restant relativement élevés pour le Pb et le Zn (supérieurs à 20 et à 30 respectivement). Ces changements sont illustrés par le FE

des lichens en 2001 en fonction du FE en 2003 (Figure VI - 5, Tableau VI - 1), la ligne 1 : 1 illustrant l'ensemble des points qui ne montrent pas de variations significatives.

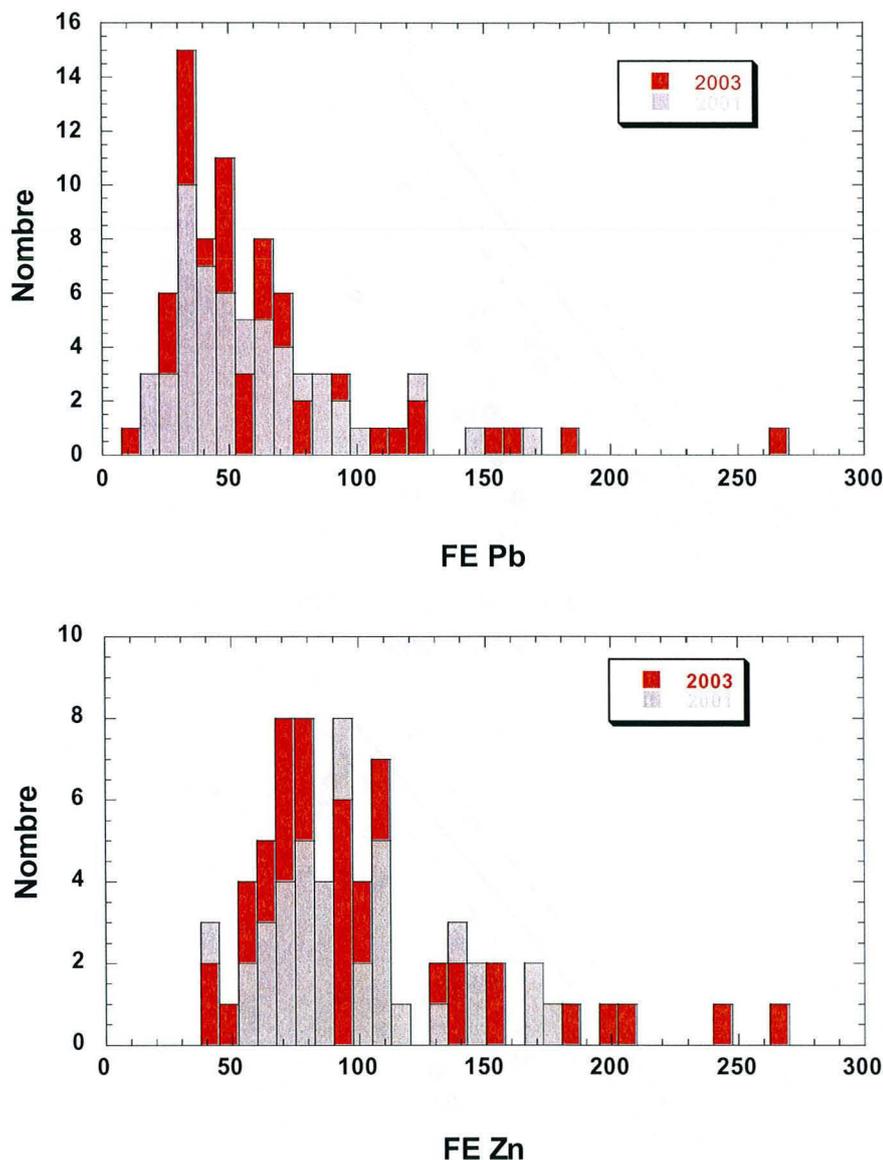


Figure VI - 4 : Répartition du facteur d'enrichissement du Pb et du Zn dans les lichens de 2003 et de 2001.

Un certain nombre de lichens ont vu leur FE diminuer, suggérant une diminution des émissions de Zn anthropique. En revanche, une dizaine d'échantillons sur 33, montrent en 2003 une augmentation significative de leur FE soit en Pb soit en Zn et 6 d'entre eux montrent une augmentation des FE pour les deux métaux (Figure

VI - 5). Ceci suggère un apport métallique d'origine anthropique plus important en 2003 qu'en 2001 relativement à l'apport naturel. Aucun lien entre les lichens possédant des FE plus important en 2003 et leur lieu d'échantillonnage n'est observé.

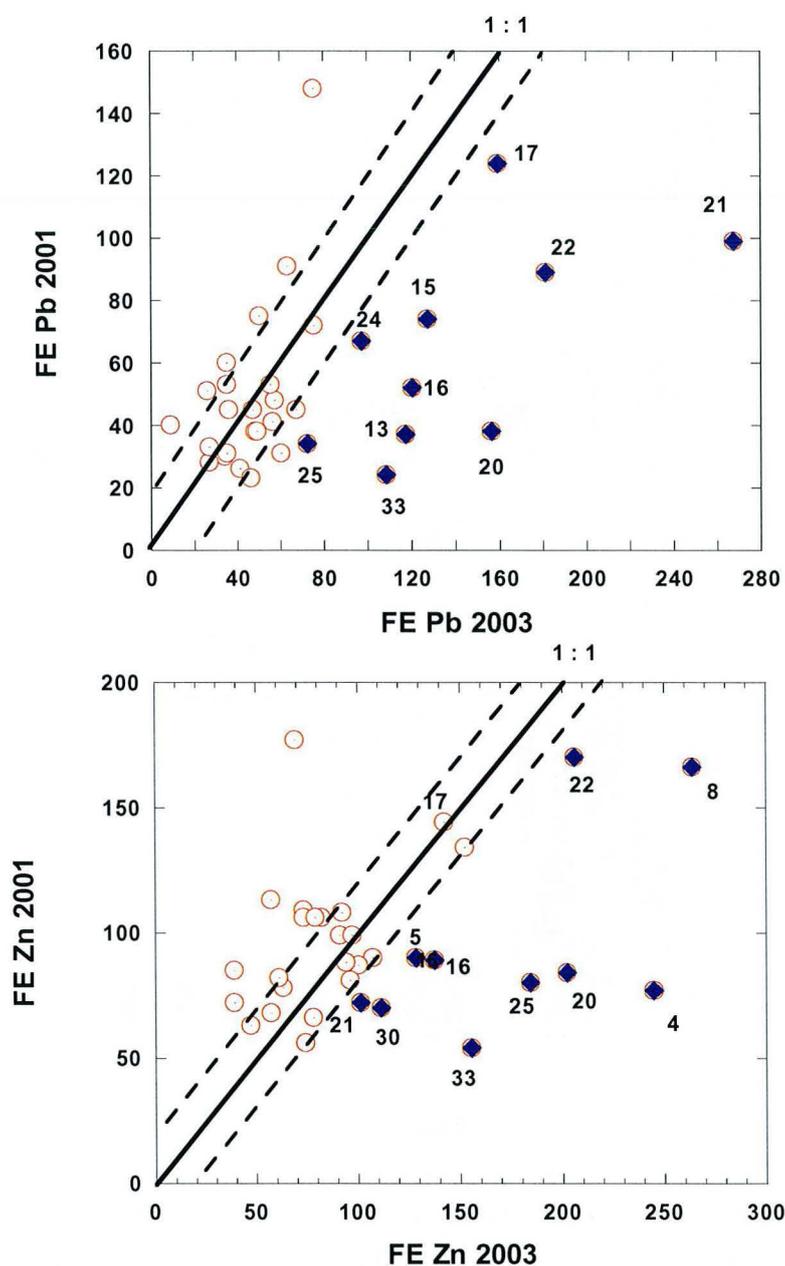


Figure VI - 5 : Facteur d'enrichissement en Pb et en Zn des lichens de 2001 en fonction du facteur d'enrichissement des lichens de 2003. Le trait plein représente la ligne de non-variation et les traits pointillés une enveloppe de 20 % sur cette ligne. Les points remplis correspondent aux lichens montrant une augmentation significative du FE en 2003.

Les compositions isotopiques mesurées dans les lichens de 2003 et de 2001 sont très similaires pour un même site et forment un alignement possédant une pente proche de 1 dans le diagramme de la Figure VI - 6, signifiant que ces compositions isotopiques n'ont que peu varié entre les deux périodes d'échantillonnages.

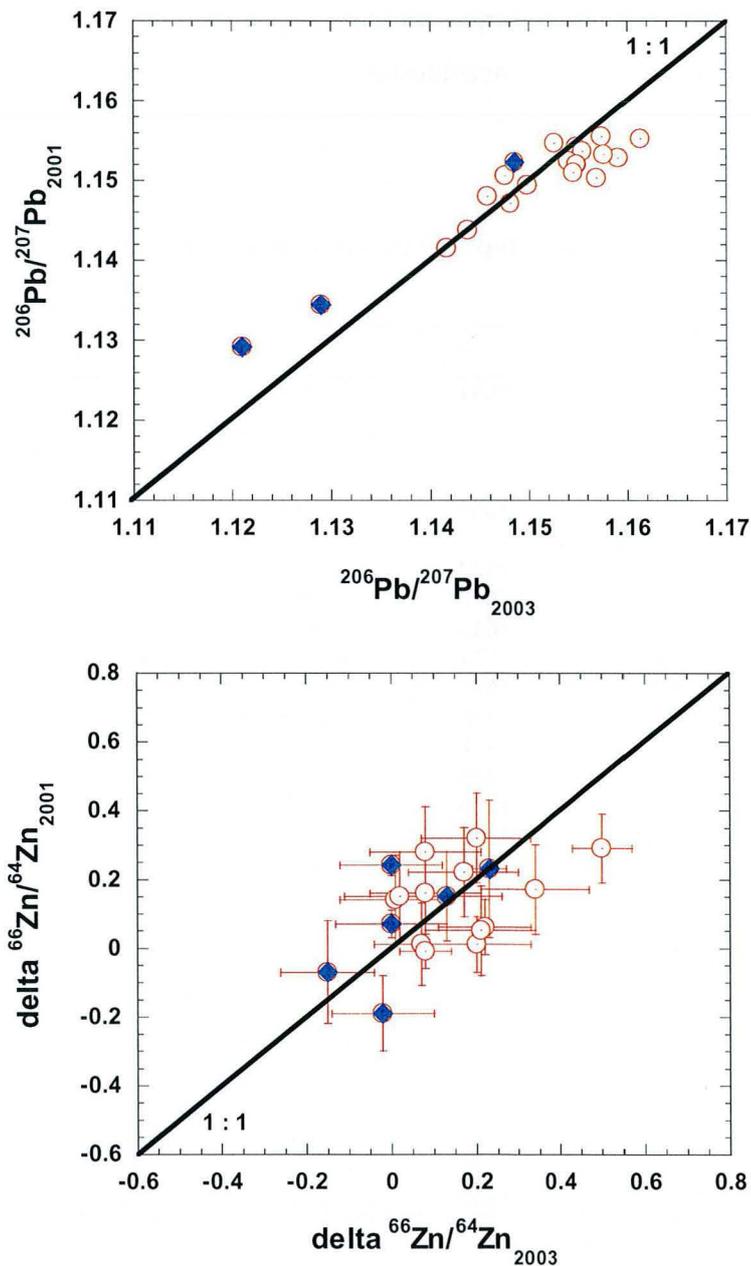


Figure VI - 6 : Composition isotopique de Pb et de Zn dans les lichens de 2001 en fonction de celle de 2003. Les points remplis font référence aux lichens ayant une augmentation significative de leur FE (Figure VI - 5).

Parmi les lichens analysés pour leur composition isotopique (Tableau VI - 2), trois possédaient un FE Pb significativement supérieur en 2003. Deux de ces lichens possèdent une composition isotopique de Pb moins radiogénique en 2003 qu'en 2001. Quelques lichens montrent une composition isotopique de Pb plus radiogénique en 2003 qu'en 2001. Ces variations suggèrent un changement dans les proportions de sources anthropiques de Pb. Pour le Zn, il est plus difficile d'observer des variations isotopiques. La presque totalité des échantillons ne montrent pas de variations entre 2001 et 2003 aux incertitudes près.

Tableau VI - 2 : Composition isotopique de Pb et de Zn des lichens en 2003 et 2001.

Echantillon	$\delta^{66}\text{Zn}_{2003}$	$\delta^{66}\text{Zn}_{2001}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}_{2003}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}_{2003}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}_{2003}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}_{2003}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}_{2003}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}_{2001}$
1	0.07	0.01	2.0956	1.1591	37.930	15.615	18.100	1.1528
2	0.22	0.06	-	-	-	-	-	1.1552
3	0.50	0.29	-	-	-	-	-	1.1542
4	-0.02	-0.19	-	-	-	-	-	1.1537
5	0.00	0.24	2.1041	1.1555	37.949	15.609	18.036	1.1536
6	0.08	-0.01	-	-	-	-	-	1.1523
7	0.20	0.01	2.1017	1.1540	37.852	15.606	18.010	1.1524
8	0.23	0.23	2.0979	1.1570	37.902	15.616	18.067	1.1503
9	0.01	0.14	2.0916	1.1613	37.955	15.625	18.146	1.1552
10	-	0.24	2.1011	1.1574	38.050	15.646	18.110	1.1541
11	-	-	2.0963	1.1577	37.958	15.641	18.108	1.1532
12	0.34	0.17	2.1100	1.1475	37.759	15.595	17.896	1.1506
14	0.08	0.28	2.1165	1.1437	37.736	15.589	17.829	1.1455
16	-	-	2.1097	1.1485	37.806	15.601	17.914	1.1523
17	0.00	0.07	2.1306	1.1290	37.475	15.576	17.583	1.1369
18	0.02	0.15	2.1094	1.1498	37.826	15.596	17.932	1.1500
20	-	0.19	-	-	-	-	-	1.1513
21	-0.15	-0.07	2.1395	1.1210	37.324	15.562	17.445	1.1307
22	0.13	0.15	-	-	-	-	-	1.1454
23	-	-	2.1116	1.1457	37.739	15.599	17.872	1.1473
24	0.17	0.22	-	-	-	-	-	1.1485
26	-	-0.16	-	-	-	-	-	1.1465
27	0.08	0.16	2.1149	1.1417	37.649	15.593	17.802	1.1415
29	-	0.16	-	-	-	-	-	1.1471
30	-	0.11	-	-	-	-	-	1.1457
32	0.20	0.32	2.1015	1.1550	37.896	15.611	18.027	1.1520
34	-	0.17	2.1048	1.1526	37.863	15.605	17.983	1.1547
35	0.21	0.05	2.1016	1.1546	37.866	15.605	18.018	1.1510

Les compositions isotopiques de Pb des particules, issues des filtres à air de bus (Tableau V - 3) et des PM 10 (Tableau VI - 3), ont un rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ assez

similaire (1.153 ± 0.003 ($n = 6$) et 1.157 ± 0.001 ($n = 3$) respectivement) mais possèdent un rapport $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ différent (2.108 ± 0.002 contre 2.099 ± 0.003). La concentration en Pb de ces matériaux est du même ordre de grandeur variant entre 100 et 300 $\mu\text{g/g}$. Les compositions isotopiques de Zn de ces mêmes particules sont indifférenciables dans l'incertitude et montrent une faible dispersion avec un $\delta^{66}\text{Zn}$ variant de 0 ‰ à 0.3 ‰ (Tableau VI - 3). En revanche, les concentrations de Zn mesurées pour les particules issues des filtres à air de bus sont un ordre de grandeur plus élevées que celles des PM 10 (7500 à 10000 $\mu\text{g/g}$ contre 300 à 700 $\mu\text{g/g}$ respectivement). Toutefois, le FE Pb des particules issues des filtres à air de bus sont plus d'un ordre de grandeur inférieur à ceux des particules issues des filtres à air de bus (de 35 à 51 contre 319 à 936), alors que le FE Zn de ces deux types de particules est du même ordre de grandeur. Ces compositions chimiques et isotopiques vont être considérées comme représentant la composition des retombées atmosphériques urbaines pour le reste de l'étude.

Les teneurs en métaux dans les aérosols sont également reportés dans le Tableau VI - 3. Ces teneurs de l'ordre de 10 ng/m^3 sont faibles comparées aux teneurs moyennes de 30 ng/m^3 rapportées dans d'autres villes de France (Bollhöfer et Rosman, 2001; Widory et al., 2004). Un calcul de l'apport maximal de l'UVE aux retombées de la ville de Metz peut être effectué. Une étude récente de dispersion des métaux effectuée autour d'une fonderie au Canada (Telmer et al., 2004) a montré que le Pb est dispersé pour 15 % dans un rayon de 50 km et le Zn pour 23 % dans un rayon de 40 km, le reste étant transporté sur longue distance. Considérant ces paramètres et une hauteur de panache de 50 m, le calcul d'un jour d'émission de l'UVE (temps probable de séjour maximum des métaux sur la ville compte tenu de la vitesse des vents moyens, jusqu'à 15 km/h) donne 0.63 $\text{ng/m}^3/\text{jour}$ pour le Zn et 0.007 $\text{ng/m}^3/\text{jour}$ pour le Pb. Ces quantités sont relativement faibles comparées au total estimé par les analyses sur les PM 10 (6 $\text{ng/m}^3/\text{jour}$ pour le Zn et 2 $\text{ng/m}^3/\text{jour}$ pour le Pb).

Tableau VI - 3 : Concentration en Al, Pb et Zn et composition isotopique en Pb et Zn de particules prélevées sur 3 filtres à air de bus et des PM 10.

Echantillon	Al (µg/g)	Pb (µg/g)	Pb (ng/m ³)	Zn (µg/g)	Zn (ng/m ³)	FE Pb	FE Zn
Bus #1	26251	279	-	7544	-	43	325
Bus #2	23287	205	-	9207	-	35	448
Bus #3	16777	212	-	9707	-	51	655
PM 10 #1	1217	283	11	748	30	936	696
PM 10 #2	2117	243	13	602	33	461	322
PM 10 #3	1323	105	8	276	22	319	236

Echantillon	$\delta^{66}\text{Zn}$	$\delta^{68}\text{Zn}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
Bus #1	0.04	-0.04	2.1059	1.1536	37.912	15.605	18.002
Bus #2	0.10	0.18	2.1063	1.1535	37.911	15.604	17.999
Bus #3	-	-	2.1088	1.1509	37.863	15.602	17.955
PM 10 #1	0.12	0.21	2.0979	1.1569	37.896	15.615	18.064
PM 10 #2	0.30	0.60	2.1010	1.1560	37.916	15.611	18.047
PM 10 #3	0.03	0.11	2.0992	1.1569	37.924	15.617	18.066

3. Interprétations

Compte tenu des FE Pb et FE Zn relativement élevés (supérieur à 25) dans les lichens, ces métaux seront considérés comme étant exclusivement d'origine anthropique.

3.1. Le Plomb

Les compositions isotopiques de Pb reportées en fonction de la distance du centre ville (Figure VI - 7), le long d'une coupe sud-nord passant par le centre ville montrent peu de variations entre 2001 et 2003. Pour le Pb, la composition isotopique des échantillons les plus ruraux révèle une signature légèrement plus radiogénique en 2003 qu'en 2001, suggérant une évolution à court terme de la composition isotopique des retombées atmosphériques. Cette évolution est en accord avec la suppression de l'ajout de Pb dans les carburants. Cependant, la Figure VI - 7 met en évidence que le point le plus proche du centre ville (# 17) enregistre une diminution du rapport isotopique $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Il a été démontré précédemment (chapitre V) que la composition isotopique de Pb de ce point était influencée par de la remobilisation

de "vieux" Pb issu de la combustion de carburant plombé. La composition isotopique moins radiogénique est simplement due à une proportion plus importante de remobilisation pour cet échantillon.

Le diagramme $\Delta^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}_{2003-2001}$ en fonction de $\Delta\text{FE-Pb}_{2003-2001}$ (Figure VI - 8) indique que la plupart des lichens d'un même site montrent une variation de leur FE et de leur composition isotopique de Pb mais sans corrélation pour la majorité d'entre eux.

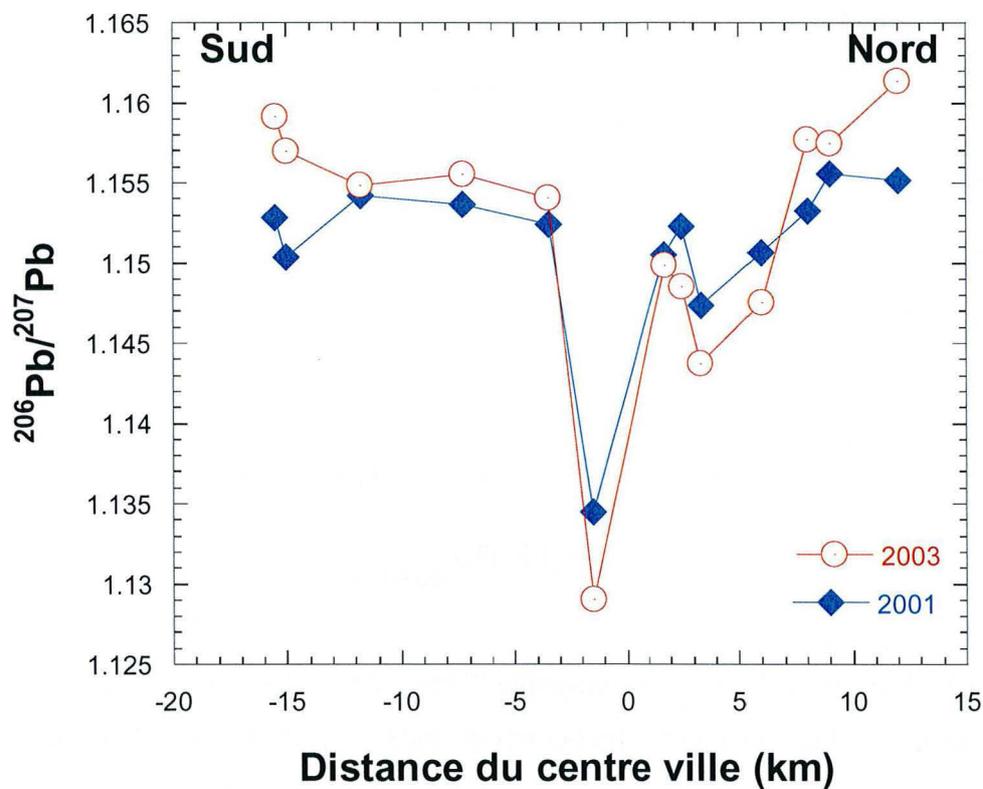


Figure VI - 7 : Composition isotopique de Pb en fonction de la distance du centre ville, le long d'une coupe sud-nord pour les lichens de 2001 et ceux prélevés aux mêmes endroits en 2003. La barre d'erreur est dans le point.

Seuls les lichens enregistrant la plus forte augmentation de FE ($\Delta\text{FE}_{\text{Pb}_{2003-2001}} > 50$) sont corrélés avec la plus forte diminution de leur rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. La

source principale de Pb ayant un fort FE et un faible rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ est le Pb issu de la combustion des carburants plombés. Ce type de carburant n'existant plus en France ni dans les pays frontaliers, l'évolution des lichens vers cette source peut être expliquée par la remise en suspension de "vieux" Pb déjà émit dans l'environnement. Deux de ces trois lichens ont en effet été échantillonnées à proximité de zone à fort trafic automobile.

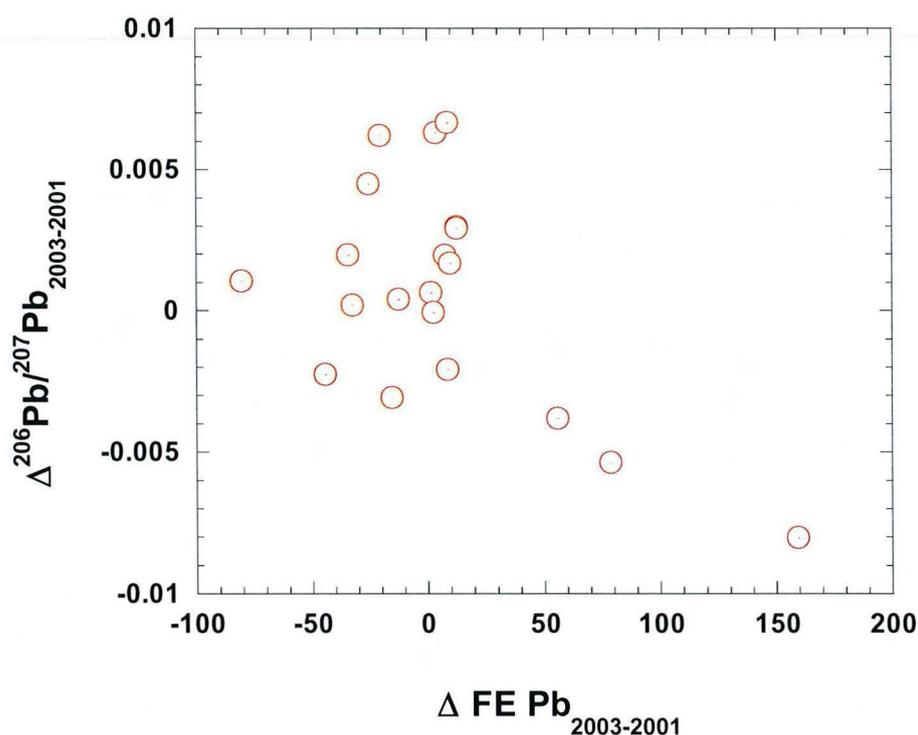


Figure VI - 8 : Variation du rapport isotopique $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ en fonction de la variation du facteur d'enrichissement entre les lichens de 2003 et de 2001 d'un même site.

Quelques évolutions des lichens entre 2001 et 2003, parmi les plus significatives, sont indiquées sur le diagramme $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ en fonction de Al/Pb de la Figure VI - 9. Ces variations indiquent toujours la source carburant plombés mais aucune n'indique une influence significative de l'UVE. La plus grande variation observée indique une diminution d'un facteur 4 du rapport Al/Pb et une légère augmentation du rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Les évolutions observées pour les lichens de 2003 par rapport aux lichens de 2001 sont interprétées comme des changements

relativement mineurs des contributions relatives des sources déjà mises en évidence en 2001.

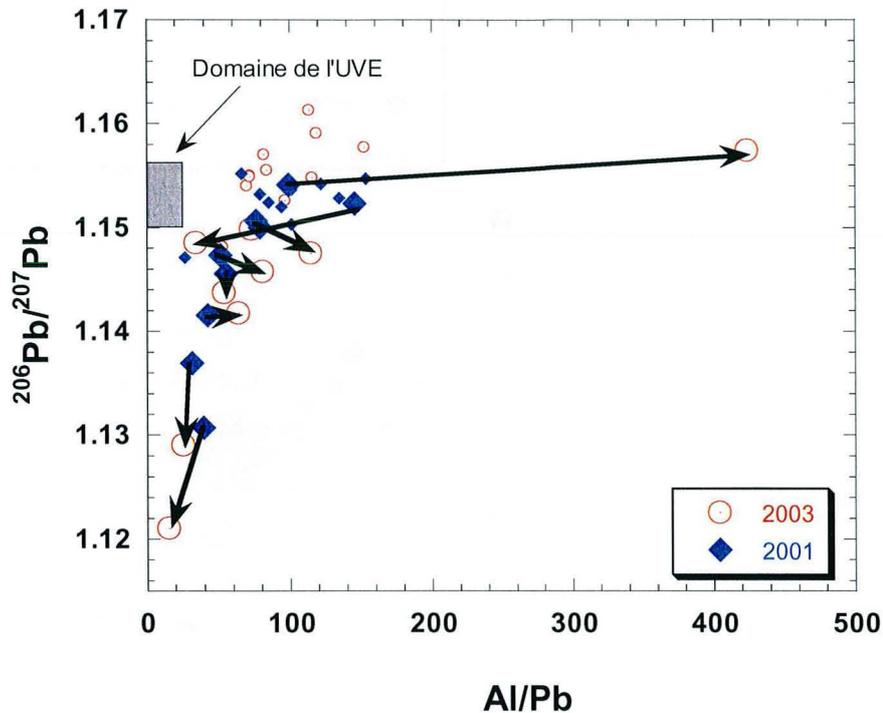


Figure VI - 9 : Rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ en fonction du rapport Al/Pb dans les lichens de 2001 et de 2003. Le domaine de l'UVE de Metz est également reporté au même titre que les principaux déplacements des points entre les deux échantillonnages.

L'ensemble des données est rapporté dans un diagramme tri-isotopique de Pb (Figure VI - 10) ainsi que différents pôles anthropiques (essences, urbains, industriels...), définis précédemment.

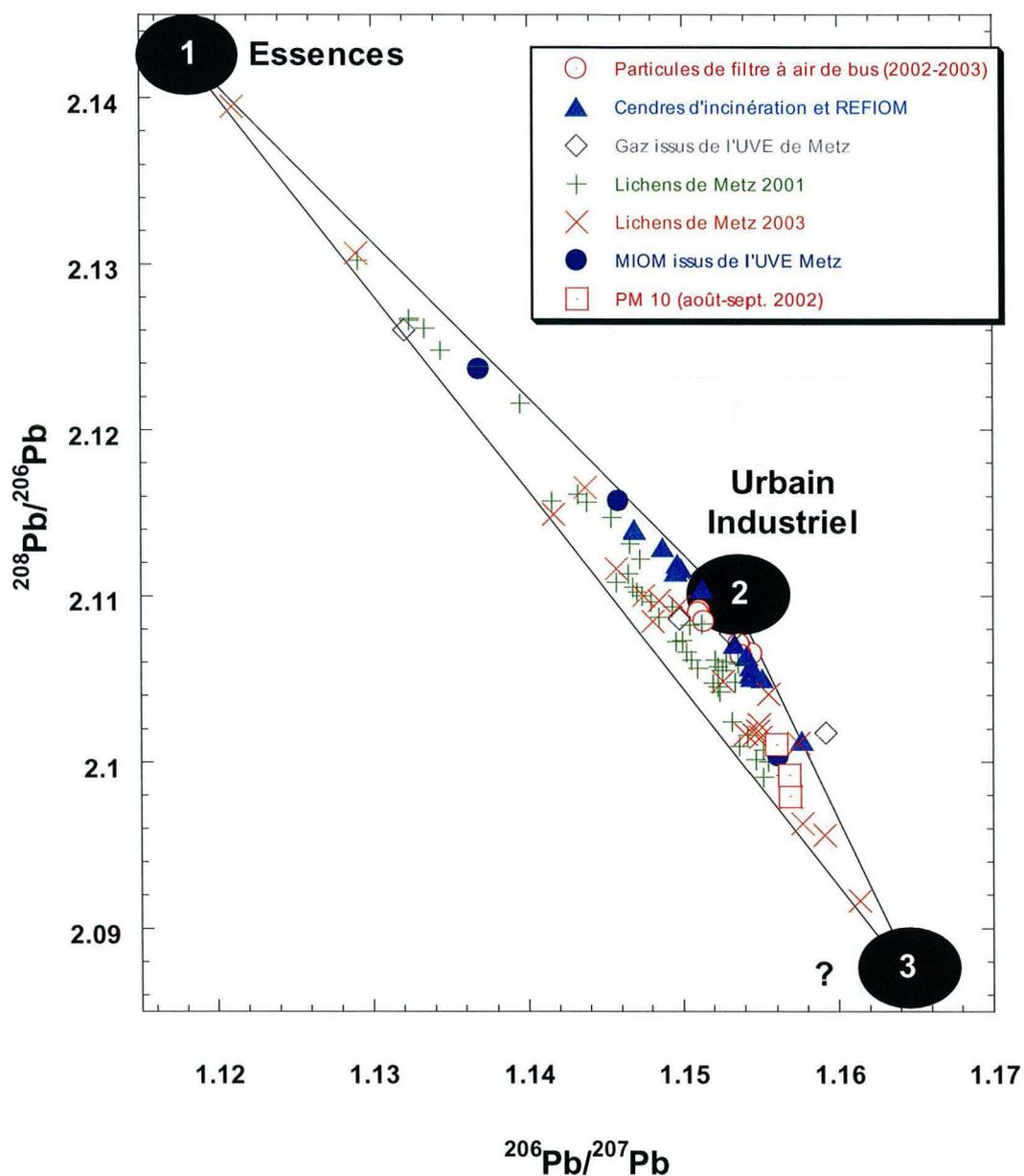


Figure VI - 10 : Rapport $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ en fonction du rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ pour les lichens de 2001 et de 2003 ainsi que pour les effluents de l'UVE, les particules prélevées sur les filtres à air de bus et les aérosols prélevés sur filtres en zone urbaine.

Les compositions isotopiques de Pb mesurées dans les lichens indiquent un mélange entre 3 "pôles". Les deux premiers sont le Pb issu de la combustion des carburants plombés et les émissions moyennes urbaines industrielles déjà décrits précédemment. Le troisième "pôle" contribuant à la composition isotopique du Pb mesurée dans les lichens est également dû à l'activité anthropique mais reste encore

non identifié. Les lichens ne tombent pas dans le champ des compositions isotopiques moyennes des cendres et des REFION de l'UVE. Il n'y a pas non plus de déplacement de la composition isotopique de Pb des lichens vers ce champ. Le Pb n'indique pas de contribution significative de l'UVE sur les retombées atmosphériques de l'agglomération messine en deux ans de fonctionnement. Par conséquent, la quantité de Pb émise dans l'atmosphère par l'UVE (estimée à moins de 10 kg / an, cf. chapitre 3) semble peu significative par rapport au flux d'émission global de la ville de Metz.

Les résultats des analyses sur les aérosols sont également reportés sur la Figure VI - 10. Les PM 10 ne montrent pas la même signature isotopique en Pb que celle de l'UVE mais des compositions isotopiques similaires à celles enregistrées par les lichens. Les particules de ces filtres semblent significativement influencés par le pôle "3". Ce troisième pôle est probablement issu d'un mélange de différentes sources, au même titre que le pôle urbain industriel. Il est probable que l'apparition et le développement de ce pôle "3" soit liée à la perte du pôle carburants plombés et contribue au changement progressif de composition des retombées atmosphériques de la région de Metz. Ceci est compatible avec l'évolution déjà observée depuis l'arrêt de l'ajout de Pb dans les carburants, discuté dans le chapitre précédent. La Figure VI - 11 reporte les rapports $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ en fonction des rapports $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. Les autres sources connues pouvant contribuer à l'évolution de la composition isotopique des aérosols sont également reportées sur cette figure.

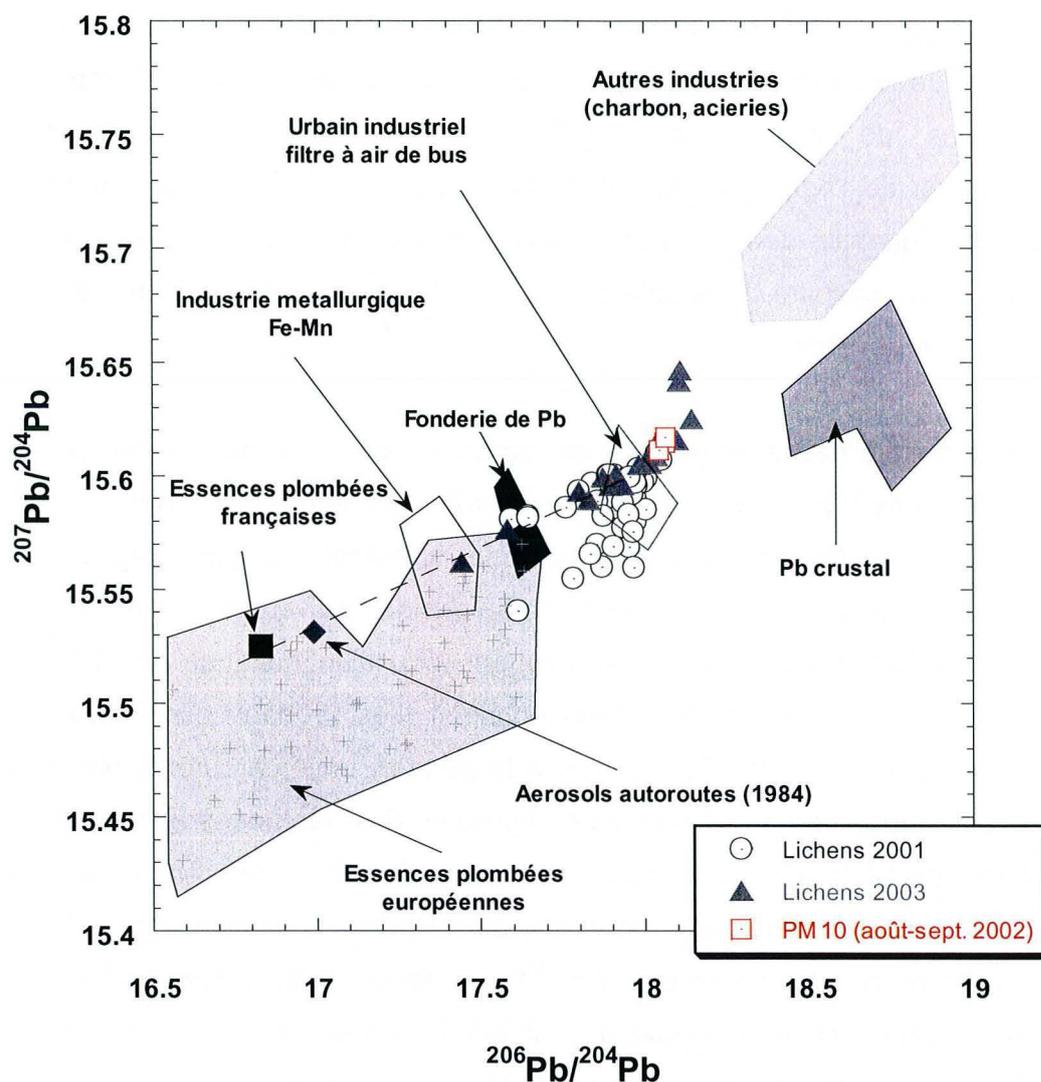


Figure VI - 11 : Rapport $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ en fonction du rapport $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ pour les lichens de 2001 et de 2003. Les différents pôles anthropiques (Alleman, 1997; Carignan et al., 2005; Chiaradia et Cupelin, 2000; Monna et al., 1997; Roy, 1996; Véron et al., 1999) ainsi que la composition moyenne de la croûte continentale (Elbaz-Poulichet et al., 1984) et les aérosols urbains (filtres à air de bus et PM 10) sont reportés.

Les rapports $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ des lichens de 2003 s'alignent sur une même droite alors qu'en 2001, deux branches différentes existaient. Cette évolution indique la disparition de la contribution d'une source (qui n'était pas clairement

identifiée). Les lichens de 2003 montrent toujours la contribution du pôle carburant plombés et celle du Pb industriel moyen mais indique la nécessité d'au moins une autre source anthropique comme des industries au charbon ou des aciéries. Ces sources étaient présentes lors de la campagne d'échantillonnage de 2001 et ici il s'agit plutôt d'une variation des proportions relatives des sources. Deux lichens (# 10 et # 11) montrent une composition isotopique de Pb plus radiogénique en ^{207}Pb . Ces deux lichens appartiennent au quart nord-est de la zone étudiée et semblent indiquer la contribution d'une source spécifique de Pb dans cette partie. Un troisième lichen issu de cette zone (# 9) montre également une composition isotopique de Pb légèrement plus radiogénique que les autres.

La composition isotopique de Pb des lichens indique clairement des variations temporelles dans la proportion relative des sources atmosphériques. Avec la disparition de l'émission de Pb liée aux carburants, la composition isotopique en Pb de l'atmosphère évolue vers des rapports plus radiogéniques. Les émissions de Pb de l'UVE ne contribuent pas significativement à l'évolution de la chimie des retombées atmosphériques de la ville de Metz.

3.2. Le zinc

Les taux d'émissions de Zn issus de l'UVE sont 20 à 30 fois supérieures à celles du Pb soit environ 250 kg / an. Bien que des variations de FE du Zn dans les lichens entre 2001 et 2003 soient observées, la composition isotopique de Zn dans ces échantillons reste relativement stable. Les variations qui étaient observées en 2001 le long d'une coupe sud-nord, restent les mêmes en 2003 (Figure VI - 12) indiquant qu'il n'y a pas eu de changement majeur de source.

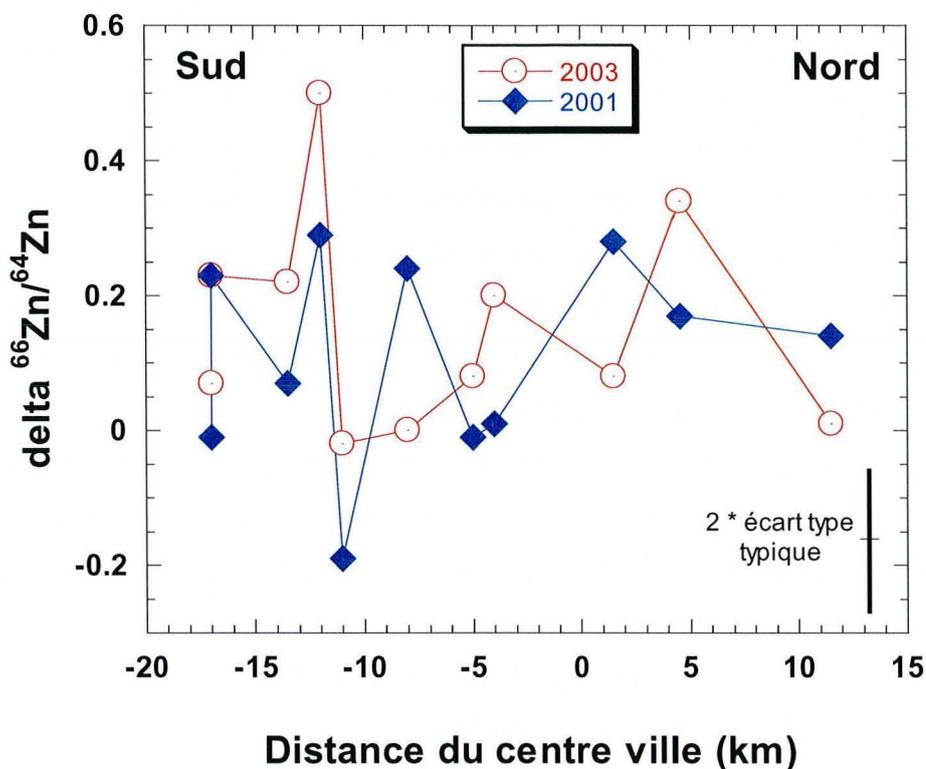


Figure VI - 12 : Composition isotopique de Zn en fonction de la distance du centre ville, le long d'une coupe sud-nord pour les lichens de 2001 et ceux prélevés aux mêmes endroits en 2003

Il n'y a pas de relation systématique entre la variation du FE et la variation de la composition isotopique des lichens de 2001 à 2003 (Figure VI - 13). Cette absence de relation entre le FE et le $\delta^{66}\text{Zn}$ peut refléter la diversité des sources contribuant au Zn atmosphérique et / ou le faible contraste de composition isotopique entre les différentes sources.

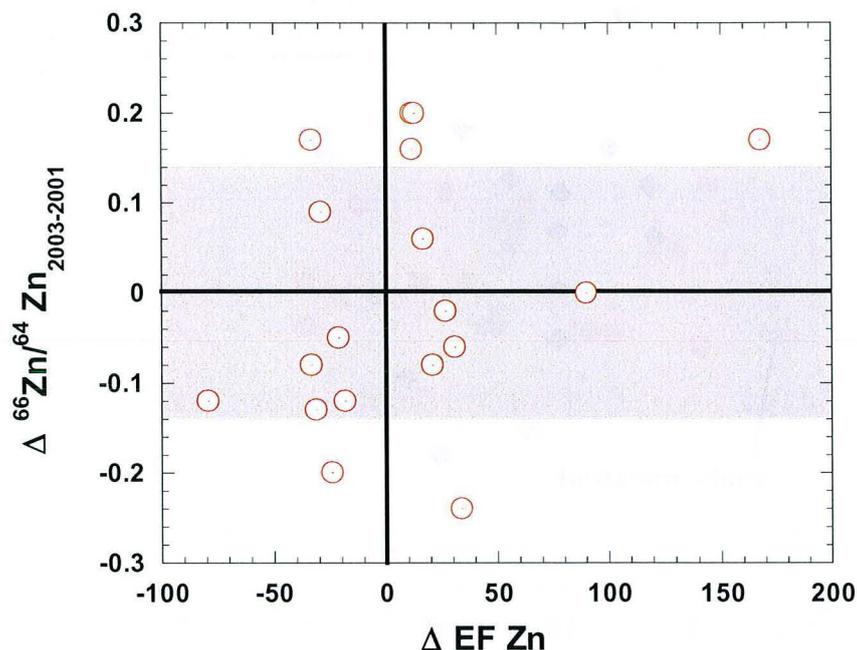


Figure VI - 13 : Variation de la composition isotopique de Zn entre 2003 et 2001 en fonction de la variation du facteur d'enrichissement entre 2003 et 2001

Le diagramme $\delta^{66}\text{Zn}$ en fonction de Al/Zn établi pour les lichens de 2001 et 2003 (Figure VI - 14) montre des variations allant de 4 à 30 pour le rapport Al/Zn et de -0.2 à 0.5 ‰ pour le $\delta^{66}\text{Zn}$. Cependant, aucune relation systématique n'est observée entre ces deux paramètres. Par analogie avec le Pb, la composition isotopique du Zn moyen des émissions industrielles est caractérisée par les REFIOM ($\delta^{66}\text{Zn}$ de $+0.13 \text{ ‰} \pm 0.12 \text{ ‰}$) et l'air urbain par les particules prélevées sur les filtres à air de bus dont le $\delta^{66}\text{Zn}$ varie entre 0.10 ‰ et 0.04 ‰ ainsi que par les PM 10 possédant un $\delta^{66}\text{Zn}$ de $0.15 \text{ ‰} \pm 0.27$ ($n=3$). Les compositions isotopiques industrielles et urbaines moyennes ne sont donc pas distinguées en Zn. La composition isotopique de Zn de la quasi-totalité des lichens mesurés est incluse dans ce champ de composition.

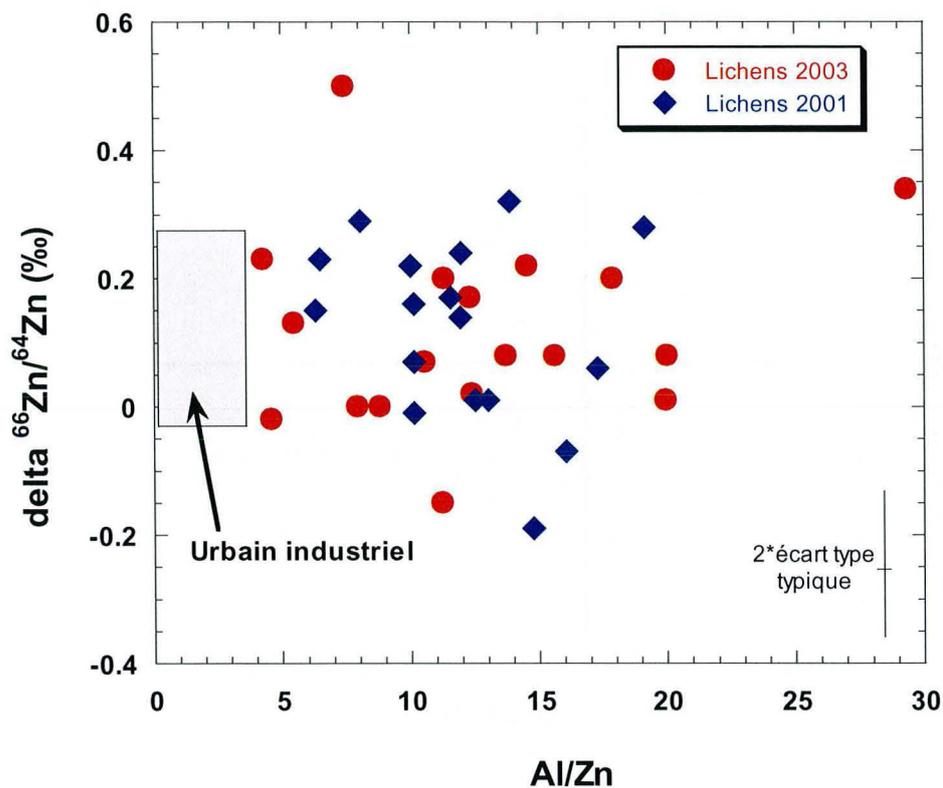


Figure VI - 14 : Composition isotopique de Zn en fonction du rapport Al/Zn dans les lichens de 2001 et de 2003. Le domaine des émissions particulières en cheminée de l'UVE de Metz est également reporté.

La variation de la composition isotopique en fonction de la variation de la concentration dans les lichens de 2001 et de 2003 est reportée sur la Figure VI - 15. Les concentrations en Zn des lichens de 2003 est en majorité plus élevée (1/Zn plus faible) que celles des lichens de 2001 alors que la variation de $\Delta^{66}\text{Zn}_{2001-2003}$ s'étend de -0.2 ‰ à + 0.2 ‰.

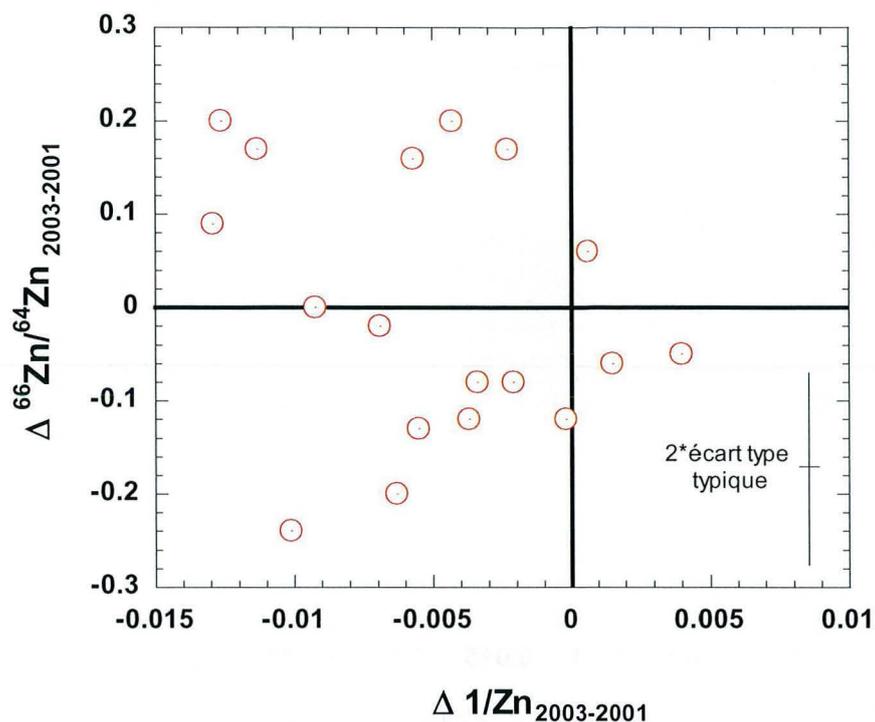


Figure VI - 15 : Variation de la composition isotopique du Zn dans les lichens en fonction de la variation de leur concentration exprimé sous forme de grand delta, entre 2001 et 2003.

L'identification des sources de Zn atmosphérique n'est donc pas aisée. La Figure VI - 16 ne met toujours pas en évidence une ou plusieurs sources de Zn. Néanmoins certains points se détachent légèrement du domaine urbain industriel. Il est par contre difficile de relier ces échantillons à d'autres critères, chimiques ou géographiques.

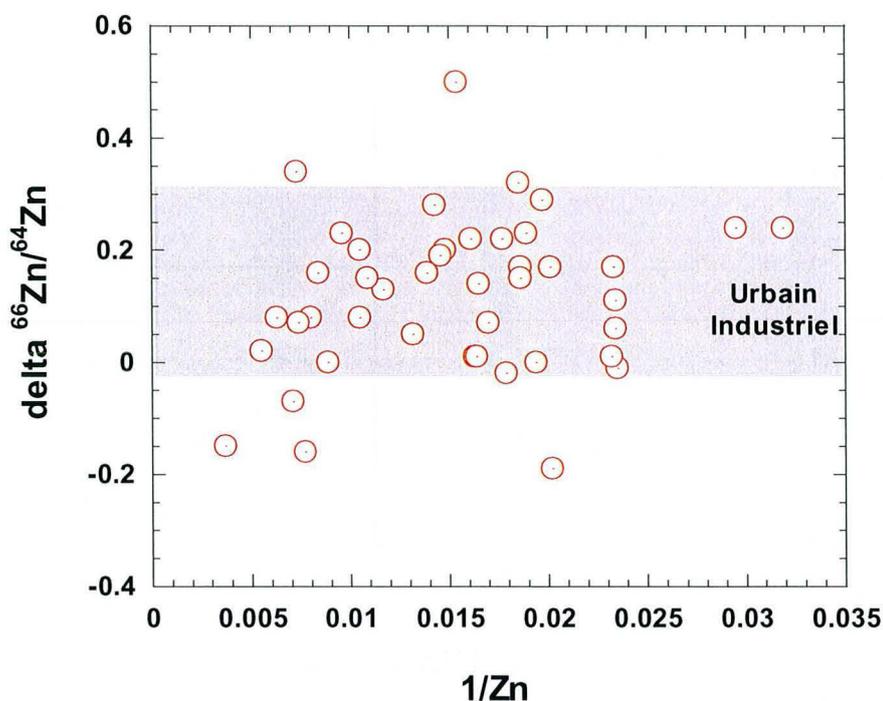


Figure VI - 16 : $\delta^{66}\text{Zn}$ en fonction de $1/\text{Zn}$ dans les lichens. Le pôle urbain industriel est représenté par les REFIO, les particules issues des filtres à air de bus et les PM 10 prélevées dans la ville. .

Toutefois, en ne considérant que les lichens influencés par le trafic automobile, tel que définis par les isotopes du Pb, ces derniers semblent définir une corrélation positive entre la concentration de Pb et la concentration de Zn (Figure VI - 17) ainsi qu'entre le $\delta^{66}\text{Zn}$ et $1/\text{Zn}$ suggérant une possible source commune entre Pb et Zn (Figure VI - 18). Les carburants ne sont pas connus pour être également riche en Zn (moins de $0.1 \mu\text{g/g}$, Roy, 1996). Le facteur commun est donc l'intensité de la circulation automobile. En effet, il est connu que le Zn se trouve en quantité importante dans les divers produits automobiles (de l'ordre de $100 \mu\text{g/g}$ dans les plaquettes de freins ou dans les produits de corrosion de la carrosserie, $150 \mu\text{g/g}$ sur le revêtement de chaussée, $600 \mu\text{g/g}$ dans les caoutchoucs ou les produits d'usure des pneus et plus de $1000 \mu\text{g/g}$ dans les huiles moteurs). Les particules prélevées sur les filtres à air de bus sont potentiellement contaminées par le Zn provenant de

l'huile du moteur ou de la corrosion de la carrosserie bien que la concentration en Zn de ces particules soit près de 10 fois supérieures à celle des huiles moteurs. Les lichens sélectionnés suggèrent donc une influence possible de la circulation automobile sur leur composition isotopique de Zn.

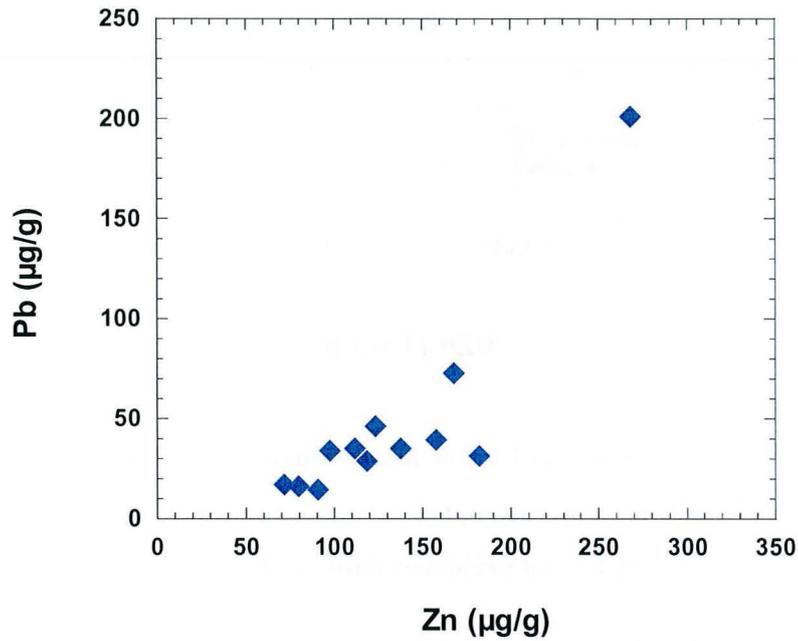


Figure VI - 17 : Concentration du Pb en fonction de la concentration du Zn dans les lichens influencés par le trafic automobile tel que définis par les isotopes du Pb.

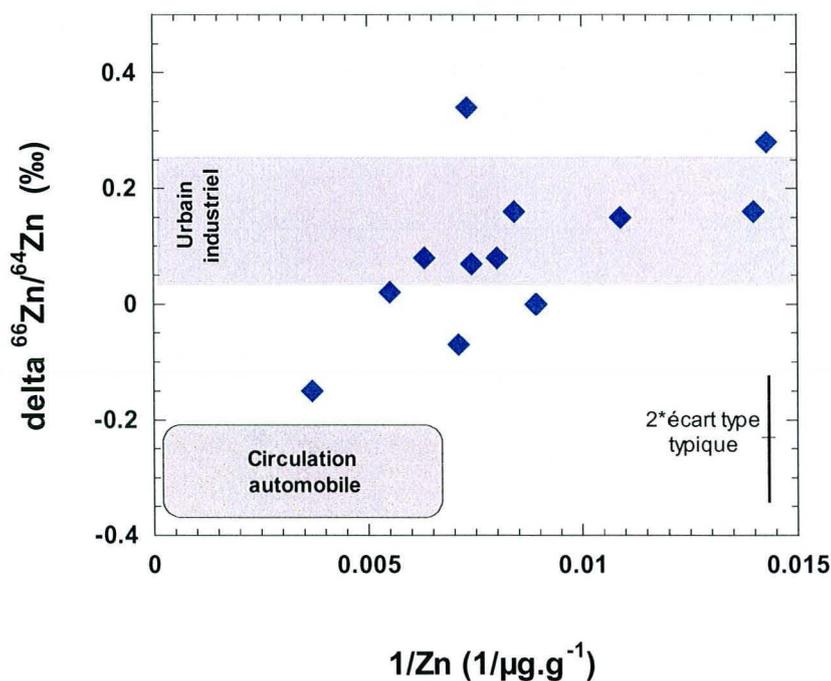
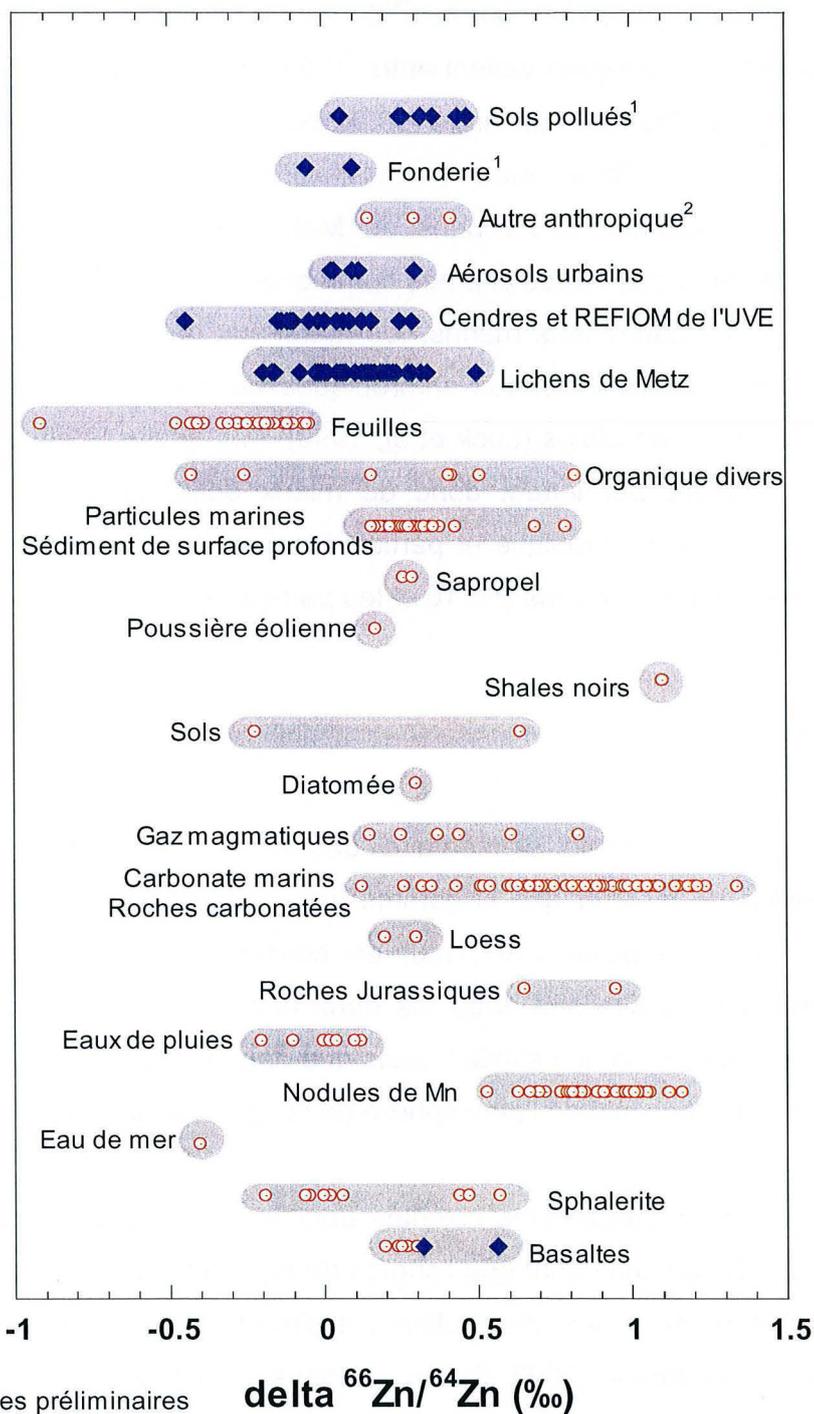


Figure VI - 18 : $\delta^{66}\text{Zn}$ en fonction de $1/\text{Zn}$ dans les lichens. Le pôle urbain industriel est représenté par les cendres d'incinération, les particules issues des filtres à air de bus et les PM 10 prélevées dans la ville.

La composition isotopique de Zn en milieu urbain ne permet pas de distinguer facilement les sources contribuant au signal atmosphérique. L'identification des sources est rendue difficile par le peu de connaissance sur la composition isotopique de Zn des réservoirs bio-géologiques et anthropiques et sur les mécanismes de fractionnement isotopique dans les différents réservoirs terrestres, lors des processus anthropiques et par les organismes récepteurs. Une compilation des connaissances actuelles sur le $\delta^{66}\text{Zn}$ des différents réservoirs est présentée dans la Figure VI - 19.



¹ Données préliminaires

² Luck et al.; 1999 (Effluent de station d'épuration, engrais chimiques, moules bioindicatrices)

Figure VI - 19 : Composition isotopique de Zn des différents réservoirs bio-géologiques. Les cercles sont des données tirées de la littérature (Archer et Vance, 2004; Bermin et al., 2004; Büchl et al., 2004; Luck et al., 1999; Maréchal, 1998; Maréchal et al., 2000; Maréchal et al., 1999; Mason, 2003; Nonell et al., 2004; Pichat et al., 2003; Viers et al., 2004; Weiss et al., 2005) et les losanges des données de cette étude.

La variation totale observée pour le $\delta^{66}\text{Zn}$ est de l'ordre de 2 à 2.5 ‰ mais la majorité des échantillons analysés varient entre -0.5 et 1 ‰. Les variations extrêmes sont trouvées dans les feuilles d'un arbre (-0.91 ‰, Viers et al., 2004) et dans la fraction carbonatée d'un sédiment marin (+1.34 ‰, Pichat et al., 2003). La variation de la composition isotopique des lichens de Metz est en partie ou en totalité commune avec de nombreux autres champs comme les minerais de Zn (sphalérites, ZnS), les basaltes, les carbonates marins, les matériaux organiques...mais surtout couvre le champ des divers matériaux anthropiques ou pollués (Luck et al, 1999; cette étude) et des eaux de pluies (Luck et al, 1999). Les analyses effectuées dans le cadre de cette étude permettent donc de mieux documenter la composition isotopique de Zn du pôle anthropique et particulièrement du pôle urbain / industriel tels qu'enregistré par les lichens, les PM 10 et les particules des filtres à air de bus.

4. Conclusions

L'étude de la géochimie élémentaire des lichens prélevés à deux ans d'intervalle a permis de montrer que la gamme de variation des concentrations est plus importante en 2003 qu'en 2001, tout en conservant la même distribution, reflétée par une médiane similaire entre les deux années. Ceci implique que des variations ponctuelles importantes existent mais que dans la globalité, il n'y a eu que peu d'évolution de la géochimie de l'atmosphère de l'agglomération messine.

Les facteurs d'enrichissements calculés pour le Pb et le Zn restent élevés, (> 20) sauf pour un lichen, indiquant que l'origine de ces métaux dans les lichens est anthropique. Les FE montrent une distribution similaire entre 2001 et 2003 mais avec un étalement plus important en 2003. Certains lichens ont vu leur FE diminuer alors qu'une dizaine de lichens montrent une augmentation significative de leur FE, indiquant une plus grande contribution anthropique. Parmi ces lichens, plus de la moitié ont un enrichissement à la fois en Pb et en Zn indiquant la contribution possible d'une source spécifique. Toutefois, ces lichens n'ont pas de lien géographique rendant difficile l'individualisation d'une telle source.

Les compositions isotopiques de Pb et de Zn ont peu varié entre 2001 et 2003. Les variations de composition isotopique de Pb entre 2001 et 2003 indiquent que les proportions relatives des différentes sources ont changé quelque peu. Des sources anthropiques masquées jusqu'à présent par le pôle carburant plombés commencent à être discernable, entraînant une évolution du signal atmosphérique vers des valeurs plus radiogéniques. La composition isotopique de Zn des lichens dans le milieu urbain est plus difficile à interpréter. Elle ne montre pas de relation particulière avec les concentrations où les FE, et reflète la multiplicité des sources contribuant au signal atmosphérique et / ou un contraste très faible entre les différentes sources. Les mesures de la composition isotopique de Zn des aérosols urbains indiquent une faible variation de cette source qui reste comprise entre 0 et 0.3‰ en $\delta^{66}\text{Zn}$. En isolant dans un diagramme $\delta^{66}\text{Zn}$ en fonction de $1/\text{Zn}$, les points influencés par le pôle carburant identifiés par le Pb, la circulation automobile est interprétée comme une source potentielle au signal atmosphérique de Zn.

L'étude détaillée de la géochimie du Pb et du Zn des lichens en 2003 ne permet pas de distinguer un impact significatif de l'UVE sur son environnement. Toutefois ces résultats ne peuvent pas être extrapolés sur le long terme.

5. Références

- Alleman, L., 1997. Apport des isotopes stables du plomb au suivi des traces métalliques en méditerranée et en Atlantique nord. PhD. Thesis, Université d'Aix Marseille III, 245 pp.
- Archer, C. et Vance, D., 2004. Mass discrimination correction in multiple-collector plasma source mass spectrometry : an example using Cu and Zn isotopes. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19(5): 656-665.
- Bermin, J., Vance, D. et Statham, P., 2004. A technique for the separation and isotopic analysis of Fe and Zn in seawater, Goldschmidt conference, A346. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Copenhagen.

- Bollhöfer, A. et Rosman, K.J., 2001. Isotopic source signatures for atmospheric lead : The Northern Hemisphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(11): 1727-1740.
- Büchl, A. et al., 2004. Combined high precision Cu, Zn and Fe isotopes in mice brains, Goldschmidt conference, A800. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Copenhagen.
- Carignan, J., Libourel, G., Cloquet, C. et LeForestier, L., 2005. Lead isotopic composition of fly ash and flue gas residues from municipal solid waste combustors in France : Implications for atmospheric lead source tracing. *Environmental Science and Technology*, 39: 2018-2024.
- Chiaradia, M. et Cupelin, F.F., 2000. Gas-to-particle conversion of mercury, arsenic and selenium through reactions with traffic-related compounds? Indications from lead isotopes. *Atmospheric Environment*, 34(2): 327-332.
- Elbaz-Poulichet, F., Holliger, P., W.W.Huang et Martin, J.M., 1984. Lead cycling in estuaries, illustrated by the Gironde estuary, France. *Nature*, 308: 409-411.
- Luck, J.M., BenOthman, D., Albarède, F. et Télouk, P., 1999. Pb, Zn and Cu isotopic variations and trace elements in rain. In: Armannsson (Editor), *Geochemistry of the Earth's surface*. Balkema, Rotterdam, pp. 199-202.
- Maréchal, C., 1998. *Géochimie des isotopes du cuivre et du zinc : méthode, variabilité naturelle et application océanographique*. Ph.D. Thesis, Ecole normale supérieure Lyon, Lyon, 253 p. pp.
- Maréchal, C.N., Nicolas, E., Douchet, C. et Albarède, F., 2000. Abundance of zinc isotopes as a marine biogeochemical tracer. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 1: 1999GC000029.

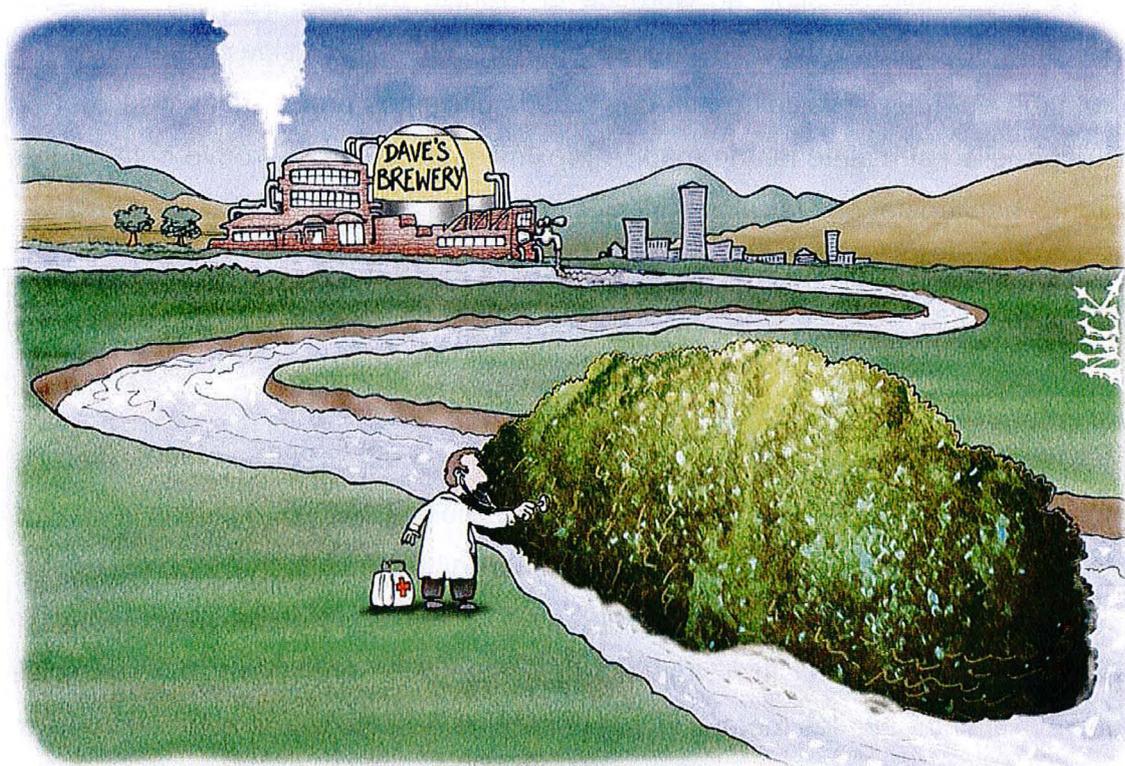
- Maréchal, C.N., Telouk, P. et Albarede, F., 1999. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chemical Geology*, 156(1): 251-273.
- Mason, T.F.D., 2003. High precision transition metal isotope analysis by plasma-source mass spectrometry and implications for low temperature geochemistry. Unpublished Ph.D Thesis, University of London, London, 298 pp.
- Monna, F., J. Lancelot et Lewis, J.T., 1997. Pb Isotopic Composition of Airborne Particulate Material from France and the Southern United Kingdom: Implications for Pb Pollution Sources in Urban Areas. *Environmental Science and Technology*, 31(8): 2277-2286.
- Nonell, A. et al., 2004. Zn isotopic composition of fumarolic gases from Merapi volcano (Indonesia), preliminary results, Goldschmidt conference, A1044. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Copenhagen.
- Pichat, S., Douchet, C. et Albarède, F., 2003. Zinc isotope variations in deep-sea carbonates from the eastern equatorial Pacific over the last 175 ka. *Earth and Planetary Science Letters*, 210: 167-178.
- 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, Paris 7: 318 pp.
- Telmer, K., Bonham-Carter, G.F., Kliza, D.A. and Hall, G.E.M., 2004. The atmospheric transport and deposition of smelter emissions: evidence from the multi-element geochemistry of snow, Quebec, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(14): 2961-2980.
- Véron, A. et al., 1999. Isotopic evidence of pollutant lead sources in northwestern France. *Atmospheric Environment*, 33: 3377-3388.

Viers, J., Oliva, P., Freydier, R. et Dupré, B., 2004. The use of Zn isotopes to constrain the biogeochemical cycling of metals in watersheds, Goldschmidt conference, A412. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Copenhagen.

Weiss, D.J. et al., 2005. Isotopic discrimination of zinc in higher plants. *New Phytologist*, 165(3): 703-710.

Widory, D. et al., 2004. The origin of atmospheric particles in Paris: a view through carbon and lead isotopes. *Atmospheric Environment*, 38(7): 953-961.

Chapitre VII : Application des isotopes du cadmium au traçage environnemental



Cirrhosis of the river.

Ce court chapitre a pour objectif de montrer la pertinence des signatures isotopiques dans l'évaluation d'une source de pollution potentielle. Ici, l'exemple d'une pollution avérée de sols agricoles par une importante usine de transformation des métaux non ferreux (UTMF) du nord de la France est utilisé et il est montré comment l'utilisation des isotopes du cadmium permet de tracer cette pollution et d'en évaluer l'intensité.

1. Contexte

1.1. Localisation

Le site étudié se situe au Nord de la France, dans la région Nord pas de Calais, près de Douai, à Noyelles-Godault (Figure VII - 1). L'usine présente sur ce site fut créée en 1894 et faisait partie des plus importantes productrices de Pb et Zn en Europe, elle est maintenant fermée. A proximité de ce site se trouve entre autres des zones habitées et des terrains agricoles cultivés.

1.2. Travaux antérieurs

Des travaux précédents sur ce site (Godin et al., 1985, Luttringer et De Cormis, 1979, Sterckeman et al., 2002) ont démontré qu'une pollution des sols alentours était engendrée par la fonderie. Cette pollution s'effectue par retombées atmosphériques des émissions, puis sédimentation. Une autre étude (Sterckeman et al. 2002) s'est attardée sur la distribution des métaux en profondeur dans les sols pollués et a montré que les métaux lourds comme le Pb et le Cd ne migraient pas en profondeur, la pollution étant confinée sur les 40 premiers cm du sol.

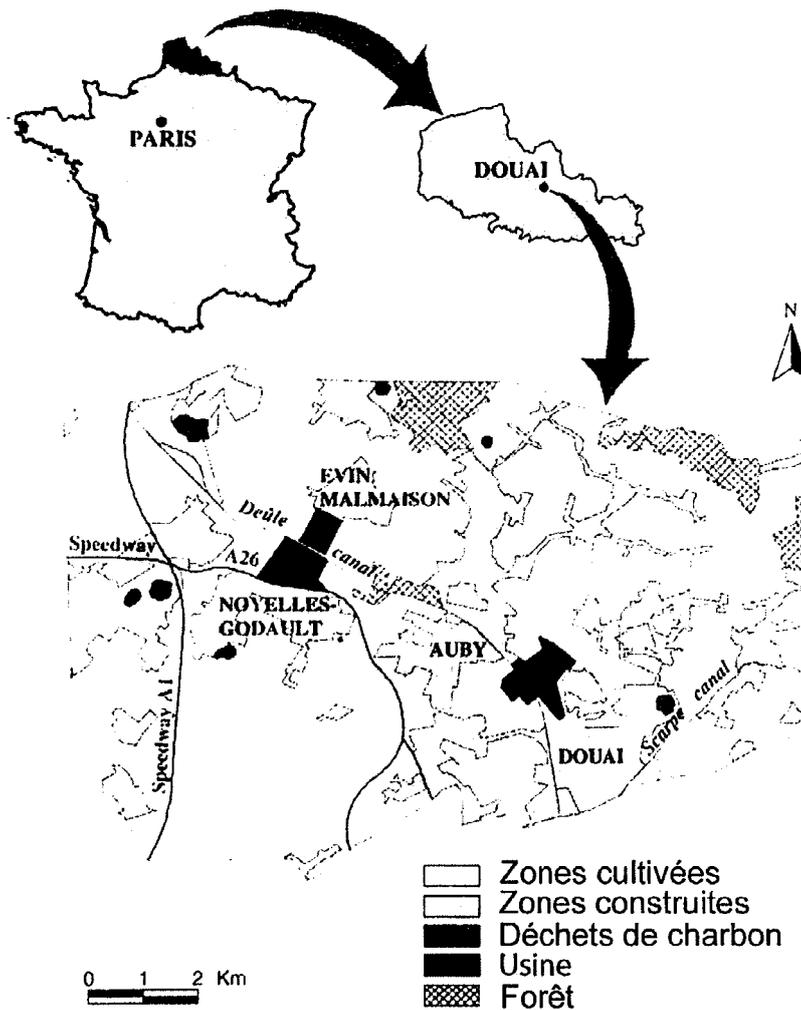


Figure VII - 1 : Localisation du site autour de l'usine étudiée.

2. Echantillonnage

Les sols utilisés pour cette étude ont été choisis parmi 31 échantillons déjà utilisés dans l'étude de Sterckeman et al. (2002). Les sols ont été sélectionnés afin de couvrir la plus grande dispersion possible de contamination en Cd autour de l'UTMF (Figure VII - 2). Des sols de référence (loessique et alluviaux) représentatifs des sols de la région, ne montrant pas ou peu de pollution, ont également été étudiés pour leur concentration (Sterckeman et al., 2000) et seront utilisés dans cette étude.

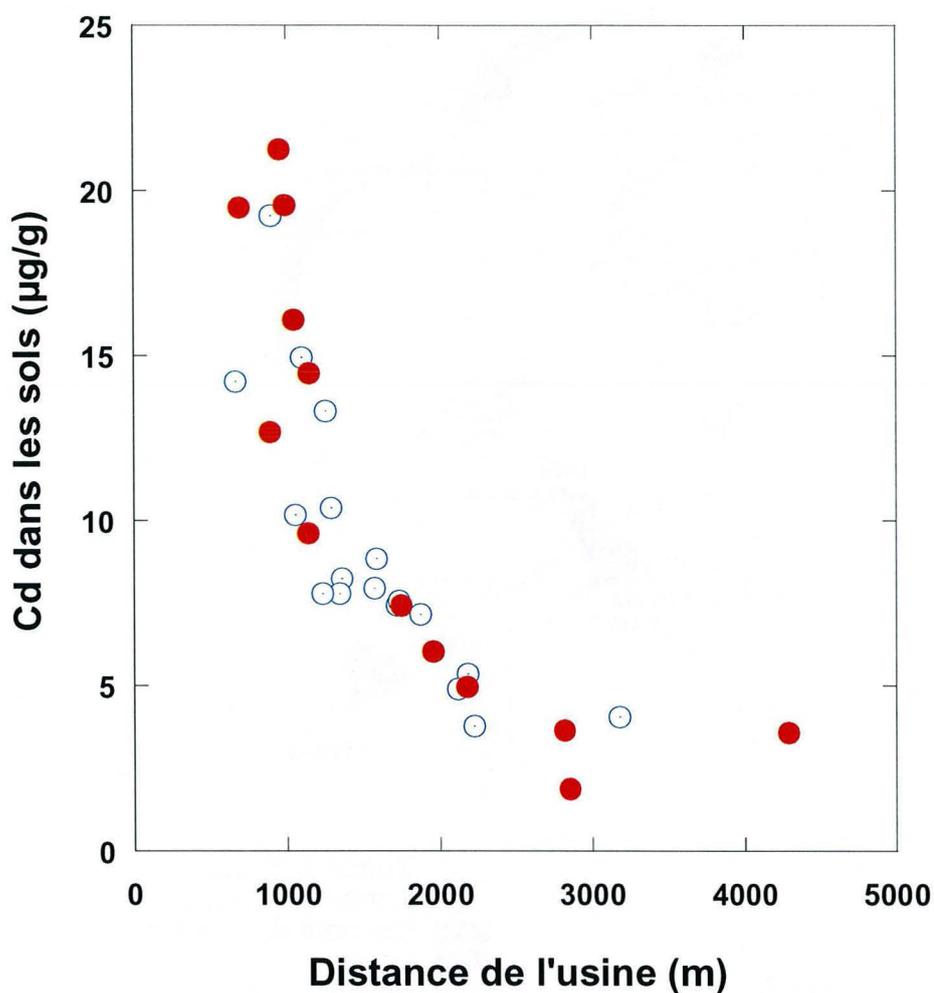


Figure VII - 2 : Dispersion de la concentration de Cd dans les sols autour de l'UTMF (modifié d'après Sterckeman et al., 2002). Les points remplis sont ceux utilisés pour les analyses isotopiques de Cd.

Les poussières analysées dans cette étude ont été échantillonnées dans la fonderie. Ces poussières, collectées dans deux filtres à manches successifs, sont issues du traitement des fumées de l'UTMF. Elles sont donc représentatives de la phase évaporée au cours des processus de grillage et de raffinage du minerai, puis condensée.

Les scories ont été collectées à la sortie du four de l'UTMF. Ces scories représentent le résidu d'évaporation engendré par le grillage et le raffinage du minerai.

Pour cette étude, tous les échantillons ont été séchés à une température de ~40°C, broyés et tamisés à 2 mm. Des aliquotes représentatives ont été quartées puis réduites en poudres (< 50 µm) afin d'obtenir la meilleure homogénéisation possible des échantillons.

3. Analyses

Toutes les analyses de sols ont été effectuées sur la couche d'horizon superficiel (max. 40 cm de profondeur).

3.1. Analyses élémentaires

La méthode utilisée pour la détermination de la concentration du Cd et du Pb est la spectrophotométrie d'absorption atomique par flamme avec atomisation électro-thermale. La mesure de matériel de référence certifié, la duplication des analyses, l'analyse d'échantillons de contrôle internes et des mesures de matériaux de comparaison inter-laboratoire permet de contrôler la justesse des analyses (Sterckeman et al., 2000; 2002).

3.2. Analyses isotopiques

La technique analytique pour les compositions isotopiques du Cd est décrite dans le chapitre II (Cloquet et al., 2005). Les résultats sont exprimés en déviation relative, $\delta^{114}\text{Cd}$ (‰), par rapport à une solution de référence (Cd spex) comme suggéré par Wombacher et Rehkämper (2004). L'incertitude estimée sur les

échantillons et sur les solutions de références couvrant une année d'analyse est de 0.13 ‰ (2*écart type) sur le rapport $^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$.

4. Résultats

4.1. Compositions élémentaires en Cd

La concentration du Cd mesurée dans les sols (Figure VII - 2) diminue rapidement en fonction de la distance de l'UTMF. Elle varie de 1.86 µg/g jusqu'à 21 µg/g dans les sols, de 1431 µg/g à 12200 µg/g dans les poussières et est autour de 13 µg/g dans les scories. La diminution systématique de la concentration avec l'augmentation de la distance de l'UTMF désigne cette dernière comme source de pollution métallique des sols.

Les concentrations du Cd en fonction des concentrations du Pb pour les sols, pour les poussières et les scories de l'UTMF ainsi que pour les sols de référence sont reportées dans la Figure VII - 3, la croûte continentale supérieure moyenne (Taylor et McLennan, 1995) est également illustrée pour comparaison. Les poussières de la fonderie sont très concentrées en Cd (1431 µg/g et 12200 µg/g) mais aussi en Pb (150 000 à 200 000 µg/g). Les scories sont également très riches en Pb (20 000 µg/g) mais sont près de 3 ordres de grandeur moins riches en Cd que les poussières (13 µg/g). Les sols de référence montrent aussi un léger enrichissement en Pb (40 µg/g) comparé à la croûte supérieure moyenne (20 µg/g) mais ils révèlent un enrichissement bien plus important en Cd (0.4 à 0.8 µg/g contre 0.1 µg/g, respectivement). Les concentrations de Cd et de Pb dans les sols sont fortement corrélées allant de 1.9 µg/g à 21 µg/g pour le Cd et de 101 µg/g à 1131 µg/g pour le Pb (Tableau VII - 1), suggérant un mélange entre deux sources majeures. La corrélation formée par les concentrations du Cd et du Pb des sols ne s'alignent pas entre les poussières et les scories, ni entre les poussières et la croûte continentale supérieure. En revanche, la corrélation observée entre les concentrations du Cd et du Pb dans les sols forme une droite entre le champ des poussières de l'UTMF et le champ des horizons de surface des sols de référence.

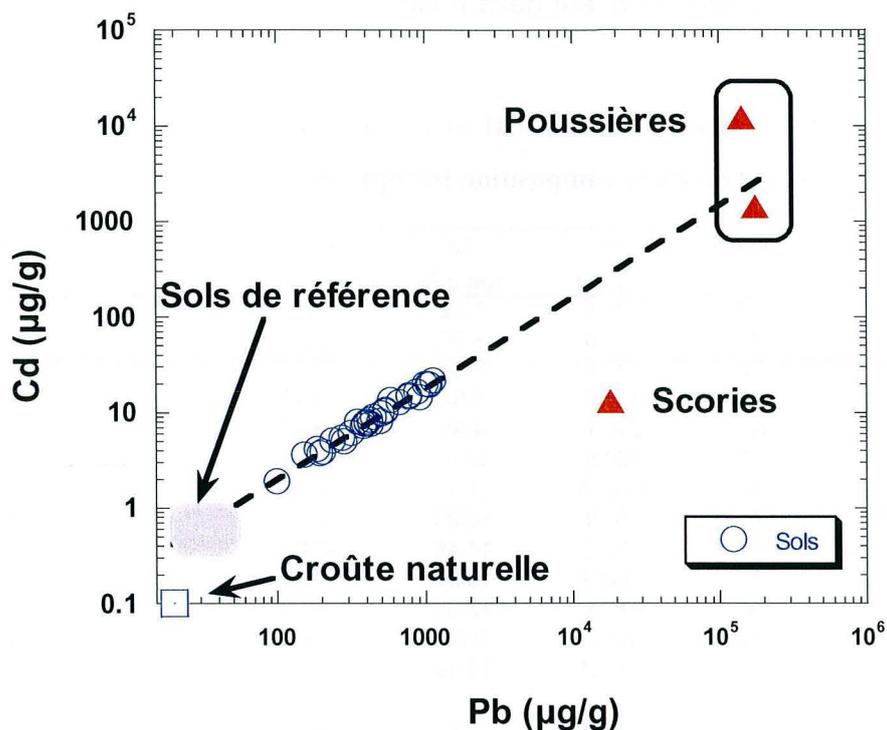


Figure VII - 3 : Concentration de Cd en fonction de la concentration en Pb des sols, des effluents de l'UTMF, des sols de référence et de la croûte continentale supérieure.

4.2. Compositions isotopiques en Cd

Les compositions isotopiques de Cd mesurées dans les différents matériaux sont reportées dans le Tableau VII - 1. Le $\delta^{114}\text{Cd}$ mesuré dans les échantillons varie de plus de 1 ‰ avec des valeurs allant de - 0.6 ‰ pour les poussières à + 0.4 ‰ pour les scories. Les deux types de poussières se distinguent donc par leur concentration en Cd (1431 et 12195 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) mais révèlent la même composition isotopique du Cd. La différence de composition isotopique entre les poussières et les scories est compatible avec un fractionnement à l'évaporation, laissant le résidu (les scories) enrichi en isotopes lourds, tel que décrit par Wombacher et al., (2004). Les compositions isotopiques mesurées dans les sols varient de - 0.6 ‰ à + 0.2 ‰, ce

qui est compris dans la variation définie par les poussières et les scories, mais seulement un sol possède une valeur delta positive.

Tableau VII - 1 : Distance de l'UTMF et secteur d'échantillonnage des sols, concentration en Cd et en Pb et composition isotopique des sols, poussières et scories.

Echantillon	Distance de la fonderie (m)	Secteur	Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Cd ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	$^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$	$^{113}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$	$^{112}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$	$^{111}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$
Sol	1746	SO	428.9	7.42	-0.37	-0.27	-0.20	-0.07
Sol	2856	NO	101.0	1.86	0.20	0.23	0.01	0.11
Sol	2821	N	197.6	3.64	-0.12	-0.08	-0.09	-0.02
Sol	4291	NE	154.6	3.58	-0.46	-0.28	-0.30	-0.01
Sol	2178	NE	240.1	4.95	-0.48	-0.34	-0.31	-0.07
Sol	1958	NE	320.5	6.02	-0.13	-0.09	-0.13	-0.01
Sol	954	N	1131.8	21.25	-0.37	-0.30	-0.17	-0.07
Sol	1046	N	883.9	16.09	-0.31	-0.23	-0.16	-0.08
Sol	1145	N	779.0	14.46	-0.66	-0.44	-0.30	-0.12
Sol	990	N	1049.7	19.57	-0.50	-0.34	-0.17	-0.08
Sol	891	N	672.4	12.68	-0.58	-0.42	-0.30	-0.09
Sol	1138	SE	506.7	9.62	-0.06	-0.02	-0.01	-0.01
Sol	693	SE	1004.1	19.49	-0.46	-0.27	-0.35	0.05
	Scories		17968	13	0.36	0.28	0.15	0.08
	Poussière 1		141219	12195	-0.64	-0.44	-0.22	-0.19
	Poussière 2		173916	1431	-0.64	-0.48	-0.32	-0.18
	Sol de référence CL1*		37.6	0.426				
	Sol de référence CA1*		36.7	0.651				
	Sol de référence CA2*		40.5	0.724				

* Sterckeman et al. (2000)

La corrélation entre la composition isotopique du Cd et la distance de l'UTMF n'est pas directe. Le point le plus éloigné, situé à 4000 m de l'UTMF, montre une composition isotopique du Cd appauvrie en isotopes lourds. Toutefois, ce même point est également enrichi en concentration de Cd relativement à sa position géographique (Figure VII - 2). Cependant, en regardant la moyenne des points se trouvant à une même distance de la fonderie ($\pm 200\text{m}$), un enrichissement en isotopes lourds en s'éloignant de la fonderie peut être noté (Figure VII - 4). La moyenne du groupe iso-distant le plus éloigné de l'UTMF (3000 m) tend vers un $\delta^{114}\text{Cd} = 0 \text{‰}$, représenté par le champ grisé de la Figure VII - 4. Les moyennes iso-distance suggèrent un mélange entre deux sources. Néanmoins, une dispersion existe au sein d'un groupe à distance égale de l'UTMF, suggérant 2 possibilités, 1) la distribution des retombées atmosphériques n'est pas parfaitement radialement

distribuée et sous influence des vents et / ou 2) l'implication d'une autre source riche en Cd ayant une composition isotopique différente des poussières pouvant être représentée par les scories.

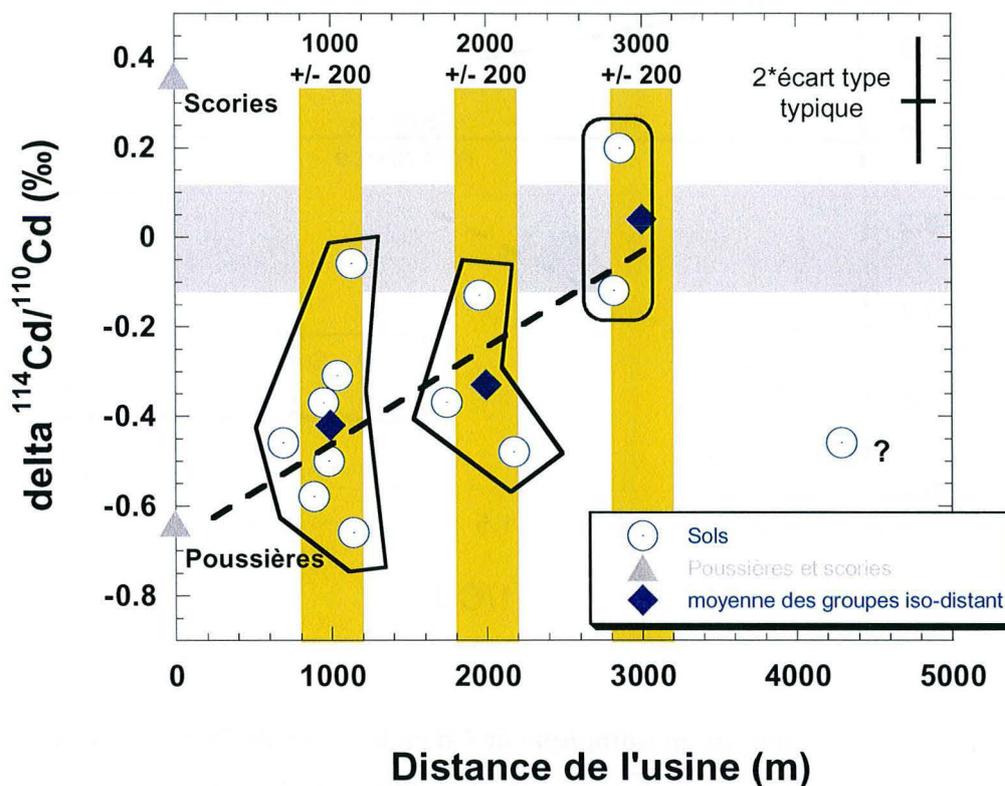


Figure VII - 4 : Composition isotopique du Cd dans les sols en fonction de la distance de l'UTMF. Les moyennes de chaque groupe iso-distant de l'UTMF sont reportées, la ligne en pointillé représentant la régression sur les moyennes.

Le diagramme de la Figure VII - 5 met en corrélation la concentration et la composition isotopique du Cd dans les sols. Les échantillons ne sont pas alignés sur une seule droite suggérant l'influence d'au moins trois sources différentes pour expliquer la distribution des données dans ce diagramme.

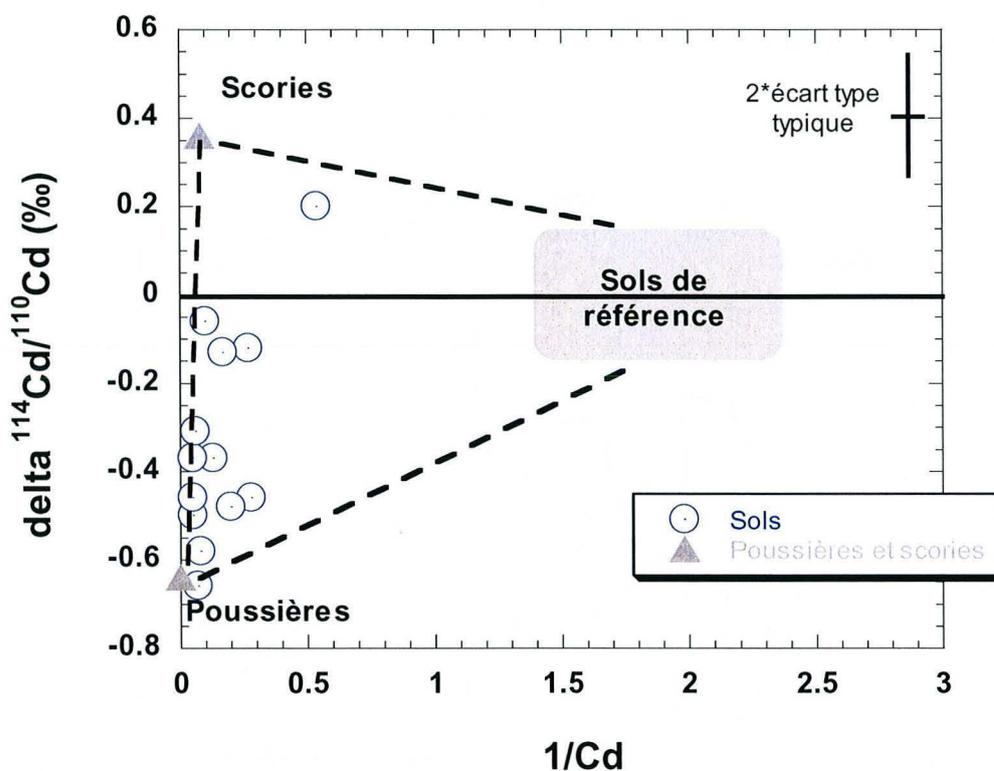


Figure VII - 5 : Composition isotopique de Cd en fonction de l'inverse de la concentration. Un mélange à trois sources incluant les poussières et les scories de l'UTMF et les sols de référence est représenté. Dans un tel cas, l'influence des sols de référence atteint près de 25 %.

3. Discussions et conclusion

La concentration en Cd des sols diminue avec l'augmentation de la distance à l'UTMF indiquant les émissions de cette fonderie comme responsables de la pollution des sols. La corrélation entre les concentrations du Cd et du Pb suggère que la concentration du Cd des sols puisse être expliquée par un mélange entre les sols de référence et les poussières issues de l'UTMF. En revanche, la composition isotopique du Cd révèle deux sources principales. En accord avec les concentrations, ces sources sont le Cd issu des poussières de l'UTMF et le Cd des

sols de référence, considérés avec un $\delta^{114}\text{Cd} = 0\text{‰}$. En revanche, une troisième source est requise pour expliquer les compositions isotopiques et les scories de l'UTMF peuvent représentées cette source. La contribution des scories peut être due à des phénomènes d'envol depuis les monticules de stockage ou plus probablement, liée aux utilisations divers de ce matériau par les habitants locaux comme matière première pour la construction de chemin ou encore pour de l'épandage.

La Figure VII - 5 permet d'estimer la contribution en Cd des sols de référence sur la composition des sols pollués. Cette contribution peut atteindre 20 à 25 % dans certains sols mais reste inférieure à 10 % pour la majorité d'entre eux. Ces sols restent influencés par la contribution des poussières émises de l'UTMF. Pour 2/3 des échantillons, plus de 60 % de leur Cd est expliqué par la contribution des poussières dont 1/3 est influencé à plus de 75 % par ces poussières. La contribution maximal des scories s'élève à 60 % pour un sol situé à près de 3 km au Nord-Ouest de l'UTMF. Cependant, du fait de leur concentration très élevée, une contribution maximale de 2 % en poids des poussières dans les sols est requise pour satisfaire le bilan de masse isotopique, tel que défini par les équations de mélange de Langmuir (Langmuir et al., 1978).

Au travers de cette étude, les isotopes du Cd se sont révélés être un traceur de source de pollution environnementale. Outre la contribution des poussières de la fonderie et des sols de référence, les compositions isotopiques du Cd des sols pollués révèlent la contribution d'une troisième source de Cd dans les sols (les scories). Cette source n'était pas différenciée lors de la simple étude des concentrations. Les isotopes du Cd permettent de découpler les différent effluents de l'UTMF car ceux-ci vont être marqués par les processus (grillage, raffinage, piégeage) utilisés au sein de la fonderie s'apparentant à des processus d'évaporation - condensation.

5. Références

- Cloquet, C., Carignan, J. et Libourel, G., 2005. Natural Cadmium isotopic variations in eight Geological reference Materials (NIST 2711, BCR 176, GSS 1, GXR 1, GXR 2, GSD 12, Nod P1, Nod A1) and anthropogenic samples, measured by MC-ICP MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 29: 95-106.
- Godin, P., einberg, M. et Ducauze, C., 1985. Modelling of soil contamination by airborne lead and cadmium around several emission sources. *Environmental Pollution*, 10 / 97-114.
- Langmuir, C.H., R. D. Vocke, J. et Hanson, G.N., 1978. A general mixing equation with applications to icelandic basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 37: 380-392.
- Luttringer, M. et De Cormis, L., 1979. La pollution par les métaux lourds à Noyelles-Godault et ses environs (Pas de Calais). Rapport INRA-Station d'étude de la pollution atmosphérique, Avignon, France.
- Sterckeman, T., Douay, F., Proix, N. et Fourier, H., 2000. Vertical distribution of Cd, Pb and Zn in soils near smelters in the North of France. *Environmental Pollution*, 107(3): 377-389.
- Sterckeman, T., Douay, F., Proix, N., Fourier, H. et Perdrix, E., 2002. Assessment of the Contamination of Cultivated Soils by Eighteen Trace Elements Around Smelters in the North of France. *Water, Air, & Soil Pollution*, 135(1-4): 173-194.
- Taylor, S.R. et McLennan, S.M., 1995. The geochemical evolution of the continental crust. *Reviews of Geophysics*, 33(2): 241-265.
- Wombacher, F., Rehkamper, M. et Mezger, K., 2004. Determination of the mass-dependence of cadmium isotope fractionation during evaporation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(10): 2349-2357.

Conclusion Générale et perspectives

Ce travail avait deux objectifs principaux, 1) caractériser le comportement minéralogique, chimique et isotopique des métaux au sein de l'usine de valorisation énergétique de l'agglomération messine et 2) évaluer l'impact environnemental de l'UVE par l'utilisation de traceurs isotopiques des métaux lourds: Pb, Cd et Zn.

Pour mener à bien ce projet, nous avons pu bénéficier d'un échantillonnage unique dans l'UVE, puisque le constructeur AlstOm nous a ménagé plusieurs points de prélèvement tout au long du système de traitement et d'évacuation des fumées. Ceci nous a permis d'avoir accès non seulement à tous les effluents de l'incinérateur (cendres volantes, REFIOM, MIOM et émissions (gazeuses et particulaires) à la cheminée) mais aussi à un échantillonnage de détail des cendres volantes. Par ailleurs, pour évaluer la contribution de l'UVE aux retombées atmosphériques des métaux au sein de l'agglomération messine, nous avons utilisés des espèces de lichens épiphytes comme intégrateur du signal atmosphérique sur quelques années. Cette approche nous a permis pour la première fois de dresser les cartes périurbaines de dispersion atmosphérique des métaux lourds avant (2001) et après (2003) la mise en service de l'incinérateur. Ces données "long terme" ont été complétées par l'étude d'aérosols documentant des temps d'intégration du signal atmosphérique beaucoup plus courts (jours à mois).

Dû à la cristallographie complexe de ces produits anthropiques, l'étude chimique et minéralogique des métaux lourds a consisté à coupler une observation in situ des divers matériaux de l'UVE à l'expérimentation en laboratoire et une modélisation thermodynamique de la condensation du gaz des fumées. En complément, nous avons entrepris une étude isotopique systématique du Pb, Cd et Zn sur les différents effluents de l'UVE afin de tracer la contribution de l'UVE aux retombées atmosphériques des métaux. Cette étude a nécessité d'importants développements analytiques (isotopes du Zn et Cd) qui constituent d'autres originalités de ce travail.

La caractérisation chimique des différents effluents a permis de mettre en évidence que les éléments réfractaires (e.g. : Cr, Co, Cu) restent principalement concentrés dans les MIOM (plus de 80 %) alors que les plus volatils (e.g. : Cd, Hg, Zn) se trouvent principalement dans les REFIOM du filtre au coke de lignite (CL) (plus de 60 %). De plus, la majorité des éléments évaporés sont concentrés dans le

REFIOM CL alors que très peu se trouvent dans les émissions (moins de 5 %). Si la majorité des éléments réfractaires semblent légèrement appauvris dans les effluents vis à vis des teneurs de la croûte continentale supérieure, dû à une dilution, les éléments volatils sont eux enrichis dans les effluents de l'UVE, permettant d'appréhender le phénomène de concentration lié à l'incinération.

Cette caractérisation chimique couplée à la répartition en masse des différents effluents a permis d'établir un bilan d'entrée des métaux par le biais des ordures ménagères. Ainsi par exemple, le Zn a été estimé à 1 kg/T_{OM}, le Pb à 0.5 kg/T_{OM} et le Hg à 0.0005 kg/T_{OM}. De même, la caractérisation des émissions particulaires et gazeuses ont permis de dresser un bilan de sortie des métaux et le flux d'émission est globalement inférieur à 10 kg/an, excepté pour le Zn (250 kg/an). Quoiqu'il en soit, le rendement de piégeage des métaux au sein de l'incinérateur est supérieur à 99 % sauf pour le Hg montrant un rendement de piégeage supérieur à 85 %. Ces rendements de piégeage permettent d'apprécier l'efficacité du procédé à sec du traitement des fumées de l'UVE de Metz. En effet, si la comparaison est établie avec la moyenne des autres incinérateurs, il est notable que les émissions de l'UVE de Metz sont de deux à vingt fois moins importantes, bien que la composition chimique des ordures ménagères s'avère être globalement la même qu'il y a une dizaine d'années.

Au cours de ce travail, les métaux lourds volatils Pb, Zn et Cd ont plus particulièrement été étudiés. Les phases porteuses de métaux lourds volatils sont principalement des sels condensés (sulfates, chlorures). De plus, ces phases sont globalement en accord avec celles prédites lors des calculs thermodynamiques de condensation d'un gaz, réalisés à l'équilibre et en condensation fractionnée pour les conditions de l'UVE de Metz.

L'étude détaillée de la répartition des métaux dans les cendres des différentes trémies a permis de localiser les lieux préférentiels de concentration des métaux lourds volatils. Ces métaux se trouvent concentrés dans les cendres de la trémie 2 et dans le REFIOM CL. Dans le premier cas, les enrichissements en volatils sont liés à une barrière thermique de condensation au droit des échangeurs de chaleur (chaudière), alors que dans le deuxième cas, ces enrichissements sont vraisemblablement dus à une barrière granulométrique filtrant toutes les particules, y compris les plus fines enrichies en volatils condensés. Ces dernières possèdent un

fort potentiel de nucléation pour les phases néoformées et un potentiel très élevé pour l'adsorption des gaz du fait de leur plus grande surface spécifique expliquant leur enrichissement en volatils. Ce raisonnement, invoquant une forte condensation au niveau des cendres de la trémie 2 et le piégeage des particules au niveau du REFION CL, est conforté par les mesures de compositions isotopiques.

La caractérisation isotopique (Pb, Zn et Cd) des divers effluents montrent des hétérogénéités de composition. Si, dans le cas du plomb, les variations isotopiques sont interprétées comme le reflet des hétérogénéités du matériau source (les déchets), la composition isotopique du Zn et du Cd suggère l'importance des processus de condensation à l'aplomb de la trémie 2, en accord avec la chimie élémentaire. Ces variations isotopiques démontrent par ailleurs que la condensation de ces métaux s'effectue hors d'équilibre. Les hétérogénéités des compositions isotopiques de Pb et de Zn des émissions à la cheminée reflètent également l'hétérogénéité des déchets mais la moyenne est similaire à celle établie pour les REFION, beaucoup plus homogènes. Les valeurs de $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.151$ et $\delta^{66}\text{Zn} = 0.13 \text{ ‰}$ sont utilisées pour le traçage isotopique environnemental de l'UVE.

Ce traçage environnemental de l'UVE a été rendu possible grâce à un échantillonnage de lichens épiphytes dans et autour de la ville de Metz avant la mise en service de l'UVE. Les analyses élémentaires ont permis de dresser pour la première fois des cartes de répartition des métaux lourds en tissu urbain. La dispersion de ces métaux révèle une distribution globalement cohérente avec la distance de la ville, principal émetteur de métaux, mais est influencée par les vents et par des sources secondaires d'émissions de métaux. Les facteurs d'enrichissement calculés sur ces métaux indiquent que plus de 92 %, voir plus de 99 % des métaux mesurés dans les lichens, ont une origine anthropique. Les compositions isotopiques du Pb de ces échantillons révèlent également une distribution géographique cohérente avec la distance de la ville et les variations sont interprétées en terme de mélange de sources anthropiques. Ces analyses permettent de rendre compte de la disparition de la source du Pb issue des carburants plombés, excepté près d'axe à fort trafic, impliquant la ré-émission de vieux Pb.

Les analyses sur une deuxième campagne d'échantillonnage de lichens, aux mêmes endroits, après deux ans de fonctionnement de l'UVE ne révèlent pas de

changements à l'échelle globale de l'atmosphère de l'agglomération messine. Cependant, des variations locales importantes existent et ce sont ces variations qui ont été plus amplement étudiées. Les facteurs d'enrichissement élevés indiquent toujours une origine anthropique des métaux et les compositions isotopiques indiquent que ces variations sont liées aux changements des proportions relatives des différentes sources d'émissions à l'atmosphère. Ni le Pb ni le Zn des lichens n'ont révélé d'impacts significatifs de l'UVE. Les analyses de prélèvements ponctuels effectués sur filtres dans l'environnement ne mettent pas non plus en évidence un impact de l'UVE.

Le calcul de la contribution maximale que peut avoir l'UVE aux retombées totales de la ville de Metz donne $0.63 \text{ ng/m}^3/\text{jour}$ pour le Zn et $0.007 \text{ ng/m}^3/\text{jour}$ pour le Pb. Ces quantités maximales ainsi calculées sont relativement modérées, comparées au total estimé par les analyses sur les PM 10 ($6 \text{ ng/m}^3/\text{jour}$ pour le Zn et $2 \text{ ng/m}^3/\text{jour}$ pour le Pb). Ces calculs permettent de rendre compte de la faible pollution engendrée par l'UVE de Metz sur son environnement.

Enfin, la potentialité du traçage environnemental par les isotopes du Cd a été démontrée sur un site pollué par une usine de transformation des métaux non ferreux.

Plusieurs perspectives se dégagent de ce travail.

L'un des résultats majeurs de cette thèse a mis en évidence l'importance des processus de condensation sur la concentration et la cristalochimie des métaux lourds dans l'UVE. Une perspective de ce travail concerne donc l'optimisation de ce processus de condensation. Ceci pourrait se faire notamment en s'occupant des points froids pour mieux favoriser la condensation à un endroit précis de l'incinérateur. Cette condensation forcée permettrait également de contrôler la nature des sels de métaux lourds condensés (solubles ou pas solubles).

L'utilisation des isotopes des métaux lourds Pb, Zn, Cd ont démontré leur pertinence pour 1) préciser les mécanismes de condensation au sein de l'UVE (Zn et Cd) et 2) exclure l'UVE comme contributeur important de métaux lourds (Pb et Zn) des retombées atmosphériques au sein et à la périphérie de l'agglomération messine. Fort de ces informations, il serait maintenant essentiel de rechercher un ou

des traceur(s) spécifiques des émissions de l'UVE. En accord avec nos résultats sur l'évolution de concentration des éléments fortement volatils tout au long du système du traitement des fumées, nous proposons d'utiliser des compositions isotopiques du Hg, du Cl, du Se et du soufre. Ceci est justifié par le fait qu'avec des températures de condensation relativement basses, la condensation de ces éléments est déplacée vers l'exutoire du système d'évacuation du traitement des fumées. Ce mécanisme devrait favoriser les chances que ce soit la fraction condensée la plus fractionnée isotopiquement (distillation de Rayleigh hors-équilibre) qui soit émise vers l'atmosphère.

Cette étude a également mis en évidence que le rejet particulaire moyen de l'UVE dans l'atmosphère, a raison de $0.6 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$, possède une granulométrie et une chimie particulière au traitement des fumées de l'UVE. Il serait alors intéressant de caractériser en détail ce particulaire afin d'identifier la signature propre de l'UVE, en particulier les phases porteuses de métaux lourds. Ces résultats seraient comparés à ceux obtenus sur les aérosols urbains et périurbains de l'agglomération messine. La caractérisation de ces phases particulaires les plus fines semble de première importance étant donnée qu'une partie peut être inhalée.

Finalement, il serait souhaitable de poursuivre l'étude des retombées atmosphériques aux alentours de l'agglomération messine dans le temps, en effectuant notamment d'autres campagnes d'échantillonnages de lichens et d'aérosols au cours des prochaines années.

Annexe 1 : Analyses chimiques des cendres volantes et REFIOM

Annexe 1

Ech.		TotL1050802	TotL1060802	TotL1140802	TotL1080802	TotL1090802	TotL2 161003	TotL1 250703
SiO ₂	%	22.2	25.2	22.9	25.9	22.9	18.3	23.0
Al ₂ O ₃	%	11.2	11.9	11.8	11.7	11.5	10.4	12.7
Fe ₂ O ₃	%	2.4	2.7	2.5	2.3	2.5	1.6	1.5
MnO	%	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1
MgO	%	2.7	3.1	3.1	3.1	2.8	1.9	2.4
CaO	%	29.3	29.4	29.3	31.1	30.6	26.8	31.1
Na ₂ O	%	2.9	3.4	3.1	2.6	2.7	4.8	3.7
K ₂ O	%	2.8	3.1	3.1	2.7	2.7	4.8	2.6
TiO ₂	%	1.9	2.1	2.2	2.0	2.0	1.7	2.1
P ₂ O ₅	%	1.1	1.3	1.4	1.3	1.1	1.0	1.1
S	%	2.4	2.5	3.1	3.0	2.9	4.73	2.69
Cl	%	4.9	5.3	5.9	5.7	5.5	5.33	5.58
F	%	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.23	0.16
As	µg/g	20.6	20.4	19.9	16.8	17.0	90.4	49.3
Ba	µg/g	1836	1881	1707	1847	2141	1012	1362
Bi	µg/g	32.5	31.7	19.1	10.0	12.8	20.6	64.5
Cd	µg/g	78.1	119.5	76.9	67.3	86.4	146.0	51.9
Ce	µg/g	29.3	28.2	33.7	33.4	26.6	35.6	36.2
Co	µg/g	23.4	26.4	20.9	19.1	18.5	15.8	34.5
Cr	µg/g	473	512	642	479	454	401	484
Cs	µg/g	5.6	5.4	5.8	5.3	5.2	8.5	4.7
Cu	µg/g	707	535	743	470	555	553	453
Dy	µg/g	1.6	1.6	1.5	1.8	1.6	1.5	1.7
Er	µg/g	0.8	0.8	0.9	0.9	0.8	0.7	0.9
Eu	µg/g	0.4	0.4	0.3	0.4	0.4	0.5	0.6
Ga	µg/g	15.4	15.7	15.3	14.6	15.4	17.2	14.8
Gd	µg/g	2.0	2.1	2.4	2.4	2.9	1.9	2.1
Ge	µg/g	1.9	2.0	1.9	1.6	1.8	2.5	1.4
Hf	µg/g	4.1	4.0	5.3	4.2	4.0	3.8	4.4
Ho	µg/g	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
In	µg/g	0.2	< L.D.	0.3	0.2	0.4	0.5	0.5
La	µg/g	18.9	18.2	17.4	17.3	16.4	17.5	18.8
Lu	µg/g	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Mo	µg/g	18.6	18.2	18.4	15.8	15.0	27.9	18.9
Nb	µg/g	13.6	14.2	14.1	14.2	13.6	13.6	16.2
Nd	µg/g	12.7	13.4	12.9	13.1	12.3	12.4	13.4
Ni	µg/g	103	86	77	64	72	68	62
Pb	µg/g	2314	2673	2380	1283	1723	7287	1088
Pr	µg/g	3.7	3.8	3.7	3.7	3.6	3.6	3.9
Rb	µg/g	68	72	69	62	69	105	59
Sb	µg/g	310	323	373	219	257	549	264
Sm	µg/g	2.2	2.1	2.2	2.5	2.3	2.1	2.4
Sn	µg/g	621	780	629	500	553	1245	483
Sr	µg/g	367	372	369	407	374	336	388
Ta	µg/g	3.9	3.1	2.5	2.4	3.5	1.9	2.4
Tb	µg/g	0.3	0.3	0.4	0.4	0.3	0.3	0.3
Th	µg/g	5.2	4.9	5.7	6.0	5.1	5.6	6.0
Tm	µg/g	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
U	µg/g	2.0	1.9	2.2	2.5	2.1	2.0	2.3
V	µg/g	30.4	29.7	31.7	32.2	28.8	24.4	38.9
W	µg/g	6.5	5.2	5.5	6.7	5.3	7.5	7.8
Y	µg/g	11.8	10.3	10.9	11.4	10.4	9.6	10.3
Yb	µg/g	0.9	0.8	0.8	0.9	0.8	0.7	0.9
Zn	µg/g	11690	12550	10870	8511	10850	13490	7536
Zr	µg/g	166	168	221	162	174	160	191
Se	µg/g	4.1	5.5	6.3	6.0	4.7	6.6	4.3
Hg	ng/g	275	295	535	255	310	390	210

Annexe 1

Ech.		1L1090702	2L1090702	3L1090702	4L1090702	5L1090702
SiO ₂	%	26.8	19.0	22.7	32.6	20.2
Al ₂ O ₃	%	12.6	10.8	12.2	17.8	11.9
Fe ₂ O ₃	%	2.7	1.7	1.7	4.5	1.4
MnO	%	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
MgO	%	3.1	2.7	2.8	2.4	2.8
CaO	%	30.4	28.6	27.7	18.2	28.6
Na ₂ O	%	2.6	3.5	3.2	2.3	2.9
K ₂ O	%	2.4	3.8	3.4	3.4	3.1
TiO ₂	%	2.1	1.6	1.7	1.3	1.5
P ₂ O ₅	%	1.1	1.2	1.2	1.3	1.1
S	%	2.6	4.4	2.4	1.4	2.0
Cl	%	3.6	6.0	5.1	4.3	6.1
F	%	0.1	0.3	0.3	0.2	0.5
As	µg/g	12.6	25.9	19.3	23.9	23.7
Ba	µg/g	1878	965	1050	984	919
Bi	µg/g	7.0	16.6	16.9	11.5	14.7
Cd	µg/g	42	100	101	70	90
Ce	µg/g	35.7	32.5	32.9	62.6	32.9
Co	µg/g	19.7	21.1	17.2	25.6	18.5
Cr	µg/g	417	490	472	445	480
Cs	µg/g	4.2	6.9	7.0	10.4	6.3
Cu	µg/g	564	478	477	364	457
Dy	µg/g	1.8	1.5	1.6	4.1	1.7
Er	µg/g	0.8	0.8	0.8	2.1	0.8
Eu	µg/g	0.5	0.4	0.4	1.1	0.5
Ga	µg/g	14.4	15.7	16.0	23.9	16.4
Gd	µg/g	2.7	1.8	2.2	4.7	2.0
Ge	µg/g	1.4	2.1	1.9	3.3	2.1
Hf	µg/g	4.4	3.8	4.0	4.5	3.9
Ho	µg/g	0.3	0.3	0.3	0.8	0.3
In	µg/g	0.2	0.4	0.3	0.2	0.3
La	µg/g	17.9	17.1	17.0	31.5	17.3
Lu	µg/g	0.1	0.1	0.1	0.3	0.1
Mo	µg/g	16.2	18.3	16.6	15.2	16.2
Nb	µg/g	13.5	11.5	13.1	15.2	12.3
Nd	µg/g	13.8	11.6	12.5	26.7	11.7
Ni	µg/g	67.9	80.7	75.4	116.4	61.2
Pb	µg/g	808	4155	2294	1479	1666
Pr	µg/g	3.9	3.6	3.7	7.1	3.7
Rb	µg/g	58.8	82.3	80.9	109.7	75.4
Sb	µg/g	165	469	369	238	383
Sm	µg/g	2.6	2.1	2.3	5.5	2.1
Sn	µg/g	327	930	835	544	802
Sr	µg/g	365	348	342	367	353
Ta	µg/g	2.5	2.2	2.6	2.3	1.9
Tb	µg/g	0.4	0.3	0.3	0.8	0.4
Th	µg/g	5.9	5.1	5.6	10.4	5.8
Tm	µg/g	0.1	0.1	0.1	0.3	0.1
U	µg/g	2.2	2.0	2.0	4.1	2.1
V	µg/g	32	30	32	122	30
W	µg/g	5.2	5.9	8.1	15.5	6.0
Y	µg/g	11.7	10.7	10.9	24.6	11.6
Yb	µg/g	0.9	0.7	0.9	2.1	0.8
Zn	µg/g	6975	11140	9892	7599	9548
Zr	µg/g	186	157	168	182	166
Se	µg/g	1.7	6.5	7.2	6.5	9.3
Hg	ng/g	10	20	320	660	4770

Annexe 1

Ech.	unité	1L1050802	2L1050802	3L1050802	4L1050802	5L1050802	CL L1050802	Bi L1050802
SiO ₂	%	28.1	18.6	24.2	23.8	22.6	15.8	4.4
Al ₂ O ₃	%	13.0	10.2	13.3	13.2	13.6	8.3	2.5
Fe ₂ O ₃	%	2.8	1.8	2.0	2.2	1.7	1.6	0.2
MnO	%	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0
MgO	%	3.1	2.9	2.8	2.7	2.8	2.7	0.9
CaO	%	28.5	29.1	28.6	28.8	29.2	22.7	6.2
Na ₂ O	%	2.6	3.9	2.7	2.7	2.5	5.6	37.3
K ₂ O	%	2.5	3.8	2.8	2.7	2.6	6.1	3.4
TiO ₂	%	2.0	1.7	1.9	2.0	1.9	1.5	0.4
P ₂ O ₅	%	1.4	1.2	1.3	1.3	1.2	1.1	0.4
S	%	2.27	4.61	2.09	1.95	1.63	2.77	2.19
Cl	%	3.56	7.14	5.52	5.77	5.61	14.28	25.52
F	%	0.12	0.27	0.27	0.27	0.25	0.38	0.13
As	µg/g	12.3	25.4	15.7	19.8	15.7	39.9	18.4
Ba	µg/g	1750	1209	1538	1635	1081	819	289
Bi	µg/g	7.9	20.7	13.8	16.6	10.4	25.7	17.8
Cd	µg/g	34	106	75	84	71	348	213
Ce	µg/g	31.8	24.8	29.3	30.2	42.9	18.9	6.2
Co	µg/g	17.9	16.1	14.7	16.7	15.8	14.0	3.6
Cr	µg/g	431	471	427	436	422	487	170
Cs	µg/g	4.6	6.7	6.0	5.8	5.3	10.1	4.7
Cu	µg/g	467	474	381	482	436	883	420
Dy	µg/g	1.8	1.4	1.7	1.8	1.8	1.0	0.3
Er	µg/g	0.9	0.7	0.8	0.9	0.9	0.5	0.1
Eu	µg/g	0.5	0.4	0.4	0.6	0.5	0.3	0.1
Ga	µg/g	15.6	16.3	16.7	17.3	16.7	18.2	7.9
Gd	µg/g	2.6	2.8	2.4	2.4	2.6	1.5	0.4
Ge	µg/g	1.4	2.4	1.8	2.0	1.7	3.5	1.6
Hf	µg/g	4.3	3.6	4.1	4.3	4.1	2.9	0.8
Ho	µg/g	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.1
In	µg/g	0.2	< L.D.	0.1	< L.D.	0.3	< L.D.	0.3
La	µg/g	19.9	14.9	18.7	19.2	25.3	12.5	3.3
Lu	µg/g	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.0
Mo	µg/g	14.7	17.8	14.4	15.3	14.1	17.9	6.4
Nb	µg/g	14.8	11.8	13.7	14.3	13.6	9.8	2.8
Nd	µg/g	13.9	10.7	13.3	13.9	18.7	8.3	2.2
Ni	µg/g	73	65	59	70	75	49	17
Pb	µg/g	626	4904	1751	1583	1183	5447	3127
Pr	µg/g	4.2	3.3	4.0	4.0	5.7	2.5	0.7
Rb	µg/g	61	82	68	69	63	127	63
Sb	µg/g	183	470	273	283	251	906	452
Sm	µg/g	2.7	2.0	2.4	2.5	2.7	1.5	0.5
Sn	µg/g	363	938	609	632	535	1828	1132
Sr	µg/g	365	343	355	363	349	285	88
Ta	µg/g	2.0	3.1	2.1	2.5	2.2	1.6	0.4
Tb	µg/g	0.4	0.3	0.4	0.4	0.4	0.2	0.1
Th	µg/g	6.0	4.8	5.8	5.9	7.1	3.6	1.1
Tm	µg/g	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0
U	µg/g	2.2	1.8	2.1	2.1	2.3	1.4	0.4
V	µg/g	33.7	24.4	31.2	31.8	28.0	18.5	6.5
W	µg/g	6.3	5.6	6.1	5.6	5.0	5.4	1.7
Y	µg/g	11.7	9.7	10.8	14.0	11.0	6.6	1.9
Yb	µg/g	0.9	0.8	0.9	0.9	0.9	0.5	0.1
Zn	µg/g	7241	14670	9502	10590	8357	26040	13660
Zr	µg/g	177	149	173	176	172	123	36
Se	µg/g	2.2	7.5	7.0	8.9	7.5	9.9	2.6
Hg	ng/g	15	10	170	495	1860	-	-

Annexe 1

Ech.	unité	1L1060802	2L1060802	3L1060802	4L1060802	5L1060802	CL L1 060802	Bi L1060802
SiO ₂	%	25.5	16.4	23.4	23.4	23.3	19.2	5.6
Al ₂ O ₃	%	13.9	8.8	12.1	12.2	13.2	12.0	3.3
Fe ₂ O ₃	%	2.5	1.8	2.6	2.8	2.4	1.5	0.2
MnO	%	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0
MgO	%	2.6	2.6	2.9	3.0	3.1	2.9	0.7
CaO	%	29.2	27.4	29.0	31.0	30.2	28.1	8.8
Na ₂ O	%	2.7	4.8	3.2	3.0	3.0	3.2	31.8
K ₂ O	%	2.3	4.7	3.0	2.8	2.8	3.2	3.5
TiO ₂	%	2.2	1.7	2.1	2.2	2.2	1.8	0.6
P ₂ O ₅	%	1.3	1.1	1.3	1.2	1.3	1.1	0.4
S	%	2.78	6.23	2.83	2.61	2.20	2.40	2.33
Cl	%	3.71	7.32	6.72	7.10	6.61	8.66	26.18
F	%	0.11	0.26	0.30	0.35	0.27	0.32	0.16
As	µg/g	15.1	34.4	23.6	22.0	21.0	24.2	26.6
Ba	µg/g	2231	1717	2001	2067	1853	1566	511
Bi	µg/g	27.2	99.5	63.4	79.9	59.5	60.6	92.0
Cd	µg/g	34.0	150.8	105.5	83.3	82.0	129.1	196.0
Ce	µg/g	29.2	20.0	26.8	26.8	28.2	26.0	9.2
Co	µg/g	18.0	17.1	18.3	18.0	18.0	17.7	8.4
Cr	µg/g	464	508	495	447	507	519	231
Cs	µg/g	4.5	7.9	6.2	5.5	5.6	6.4	5.6
Cu	µg/g	398	551	557	481	473	507	517
Dy	µg/g	1.7	1.2	1.5	1.5	1.5	1.4	0.4
Er	µg/g	0.9	0.6	0.8	0.7	0.7	0.7	0.2
Eu	µg/g	0.4	0.3	0.3	0.3	0.4	0.3	0.1
Ga	µg/g	15.8	15.9	16.5	15.8	16.5	17.0	12.5
Gd	µg/g	2.3	1.7	1.8	1.8	1.8	1.8	0.5
Ge	µg/g	1.6	2.8	2.2	2.1	2.0	2.2	2.7
Hf	µg/g	4.3	3.3	3.8	3.7	4.8	3.7	1.1
Ho	µg/g	0.3	0.2	0.3	0.3	0.3	0.2	0.1
In	µg/g	0.1	< L.D.	0.5				
La	µg/g	18.8	12.6	16.9	16.2	17.6	16.8	5.1
Lu	µg/g	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0
Mo	µg/g	15.9	17.0	18.1	16.1	20.6	17.4	8.8
Nb	µg/g	15.2	11.4	14.3	13.3	13.9	12.7	4.0
Nd	µg/g	13.4	9.1	12.5	11.6	12.6	12.0	3.7
Ni	µg/g	66	86	77	58	79	62	27
Pb	µg/g	853	9342	2693	2169	1990	2642	4659
Pr	µg/g	3.9	2.6	3.5	3.5	3.7	3.5	1.1
Rb	µg/g	62.0	101.0	77.1	70.4	68.8	80.9	78.3
Sb	µg/g	203	639	364	335	318	400	532
Sm	µg/g	2.6	1.7	2.1	2.2	2.1	2.0	0.5
Sn	µg/g	439	1248	783	658	710	854	1240
Sr	µg/g	368	333	368	356	335	343	118
Ta	µg/g	2.6	3.1	2.3	2.3	2.2	2.0	0.6
Tb	µg/g	0.4	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.1
Th	µg/g	5.7	3.8	5.1	5.2	5.7	5.5	1.5
Tm	µg/g	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0
U	µg/g	-	1.6	2.1	1.9	2.0	2.0	0.6
V	µg/g	31.5	22.4	30.8	26.0	25.8	23.8	8.3
W	µg/g	5.6	5.6	6.1	4.9	5.9	5.1	2.4
Y	µg/g	11.4	8.9	10.1	9.8	9.9	8.7	3.0
Yb	µg/g	1.0	0.6	0.8	0.7	0.8	0.7	0.2
Zn	µg/g	9451	21160	14650	14120	12740	14660	19090
Zr	µg/g	177.8	139.0	161.8	156.8	203.1	161.1	48.8
Se	µg/g	2.0	7.9	8.4	10.4	7.9	8.9	4.4
Hg	ng/g	12.0	10.0	165.0	270.0	910.0	-	-

Annexe I

Ech.	unité	1L1080802	2L1080802	3L1080802	4L1080802	5L1080802	CL L1 080802	Bi L1080802
SiO ₂	%	27.8	21.1	25.4	26.5	22.6	21.0	10.2
Al ₂ O ₃	%	12.6	11.0	12.5	13.5	12.6	12.1	5.9
Fe ₂ O ₃	%	2.2	1.8	2.0	2.1	1.7	1.5	0.6
MnO	%	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0
MgO	%	3.3	2.9	3.1	3.1	2.9	2.8	1.6
CaO	%	30.2	28.7	28.4	29.5	30.0	30.6	15.0
Na ₂ O	%	2.8	4.0	2.7	2.6	2.6	2.5	26.3
K ₂ O	%	2.6	4.2	2.6	2.4	2.6	2.6	3.8
TiO ₂	%	2.1	1.7	2.0	2.1	1.9	1.7	1.0
P ₂ O ₅	%	1.3	1.2	1.4	1.4	1.3	1.1	0.8
S	%	3.09	4.35	1.74	1.46	1.63	1.88	2.02
Cl	%	3.91	5.97	4.94	4.66	6.14	7.04	23.32
F	%	0.12	0.18	0.20	0.20	0.25	0.28	0.20
As	µg/g	13.0	23.3	14.9	13.9	17.9	16.4	23.1
Ba	µg/g	1327	1035	1276	1259	1078	1039	541
Bi	µg/g	8.1	16.5	10.8	8.9	11.3	11.9	13.1
Cd	µg/g	47.4	142.7	72.9	57.0	69.7	80.9	165.4
Ce	µg/g	34.1	29.5	34.5	34.2	34.4	34.1	16.1
Co	µg/g	20.2	17.1	23.5	19.4	19.3	20.5	10.5
Cr	µg/g	454	517	468	454	560	595	342
Cs	µg/g	5.0	8.1	5.7	5.0	5.5	5.6	5.3
Cu	µg/g	390	554	434	426	427	404	488
Dy	µg/g	1.8	1.4	1.7	1.8	1.6	1.5	0.6
Er	µg/g	0.9	0.7	0.8	0.9	0.8	0.8	0.4
Eu	µg/g	0.5	0.4	0.5	0.5	0.4	0.5	0.2
Ga	µg/g	14.9	16.8	15.7	16.0	15.9	15.6	10.1
Gd	µg/g	2.3	2.1	2.1	2.3	2.0	2.0	1.0
Ge	µg/g	1.5	2.1	1.6	1.6	1.5	1.6	1.5
Hf	µg/g	4.1	3.8	4.1	4.0	4.4	4.1	1.9
Ho	µg/g	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.1
In	µg/g	0.1	0.4	0.1	0.1	0.1	0.2	0.3
La	µg/g	17.8	15.4	19.0	17.8	18.1	18.1	8.5
Lu	µg/g	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Mo	µg/g	15.2	16.8	15.3	15.2	16.3	16.6	11.2
Nb	µg/g	14.2	11.8	14.2	14.5	14.0	12.8	6.5
Nd	µg/g	14.4	10.7	13.4	13.3	13.2	12.6	5.9
Ni	µg/g	74	64	65	69	81	56	33
Pb	µg/g	734	4502	1343	952	1244	1177	2872
Pr	µg/g	3.8	3.2	3.9	3.8	3.8	3.8	1.7
Rb	µg/g	61	93	64	58	64	65	73
Sb	µg/g	175	411	238	204	241	248	396
Sm	µg/g	2.5	2.1	2.4	2.5	2.5	2.3	1.0
Sn	µg/g	385	998	551	460	532	558	1067
Sr	µg/g	381	338	382	378	372	365	186
Ta	µg/g	2.0	2.1	1.9	2.1	2.5	1.9	0.8
Tb	µg/g	0.4	0.3	0.4	0.4	0.4	0.3	0.1
Th	µg/g	6.0	5.4	6.2	6.3	6.3	6.3	2.6
Tm	µg/g	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0
U	µg/g	2.3	2.2	2.4	2.4	2.5	2.3	1.0
V	µg/g	34.0	24.9	31.4	34.5	29.0	25.5	13.1
W	µg/g	4.8	5.4	5.5	5.1	5.1	5.0	2.7
Y	µg/g	11.8	9.3	11.4	11.3	10.2	9.7	4.9
Yb	µg/g	1.0	0.7	0.9	0.9	0.8	0.8	0.3
Zn	µg/g	7650	14984	8533	7226	8536	9375	12120
Zr	µg/g	161	152	159	162	172	161	83
Se	µg/g	2.2	4.5	4.6	4.4	5.6	6.1	4.4
Hg	ng/g	10	10	125	160	1820	-	-

Annexe I

unité	1L1090802	2L1090802	3L1090802	4L1090802	5L1090802	CL L1 090802	Bi L1090802
%	26.8	19.8	21.6	22.8	21.7	20.4	9.6
%	13.2	10.4	11.7	12.6	12.7	11.3	5.8
%	2.3	2.0	2.4	2.3	1.8	1.7	0.6
%	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
%	3.1	2.7	2.9	3.1	2.9	2.7	1.4
%	29.5	30.8	31.9	31.4	32.3	32.1	15.3
%	2.6	3.1	2.8	2.4	2.5	2.7	25.6
%	2.5	3.4	2.7	2.3	2.5	2.7	3.5
%	2.0	1.7	1.9	2.0	1.9	1.8	0.9
%	1.4	1.0	1.1	1.1	1.0	1.0	0.7
%	2.79	3.94	2.32	1.77	1.80	2.05	2.13
%	3.34	6.57	6.03	5.05	6.00	7.77	21.06
%	0.10	0.24	0.26	0.22	0.23	0.30	0.20
µg/g	13.8	24.6	19.5	15.4	17.6	19.7	28.5
µg/g	1290	1577	2174	2213	1694	1475	788
µg/g	5.9	15.4	14.9	10.1	10.4	12.3	13.2
µg/g	31	132	118	88	90	109	318
µg/g	37.7	28.4	25.4	27.0	27.1	26.0	14.4
µg/g	19.1	17.2	19.1	19.3	18.7	16.5	9.8
µg/g	357	486	504	445	477	447	296
µg/g	4.6	7.0	5.8	4.8	5.2	5.3	6.0
µg/g	369	477	537	481	531	492	610
µg/g	1.8	1.4	1.6	1.8	1.6	1.5	0.7
µg/g	0.9	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8	0.3
µg/g	0.5	0.4	0.3	0.4	0.4	0.3	0.2
µg/g	15.3	15.0	16.1	15.8	15.6	15.2	13.0
µg/g	2.2	2.6	3.7	1.9	2.1	2.1	0.9
µg/g	1.5	1.9	1.9	1.7	1.7	1.8	2.4
µg/g	4.3	4.2	4.1	4.1	4.5	4.4	2.0
µg/g	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.1
µg/g	< L.D.	0.3	< L.D.	0.2	0.3	0.1	0.6
µg/g	19.9	14.9	16.3	16.8	16.9	16.6	7.5
µg/g	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
µg/g	14.6	15.8	16.1	17.0	16.0	16.8	11.6
µg/g	14.5	11.8	13.8	13.2	13.4	11.7	5.8
µg/g	14.6	11.1	12.3	12.5	12.4	11.9	5.7
µg/g	85	59	96	61	62	54	31
µg/g	623	3545	2313	1518	1552	1841	4739
µg/g	4.1	3.1	3.5	3.6	3.5	3.5	1.6
µg/g	56	79	70	61	64	66	80
µg/g	188	356	308	219	236	287	442
µg/g	2.7	2.0	2.1	2.3	2.1	2.1	0.9
µg/g	364	810	691	489	501	611	1181
µg/g	370	361	387	369	364	359	190
µg/g	2.5	2.5	2.5	2.5	3.2	2.7	1.0
µg/g	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2
µg/g	6.4	5.2	5.2	5.7	5.6	5.1	2.5
µg/g	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0
µg/g	2.4	2.1	2.0	2.5	2.2	2.0	1.0
µg/g	36.4	24.8	29.2	28.5	27.9	23.8	13.4
µg/g	5.4	5.8	8.4	5.4	6.8	5.4	3.0
µg/g	11.7	9.9	10.5	10.7	10.1	9.3	4.6
µg/g	0.9	0.8	0.9	0.8	0.8	0.7	0.3
µg/g	5953	13230	12610	9550	9644	11240	16930
µg/g	164	169	183	175	198	190	85
µg/g	1.7	5.5	6.5	5.6	5.6	6.4	4.8
ng/g	22	10	165	355	1280	-	-

Annexe 1

Ech.	unité	1L1140802	2L1140802	3L1140802	4L1140802	5L1140802	CL L1 140802	Bi L1140802
SiO ₂	%	27.6	19.1	23.2	23.9	21.5	20.0	9.5
Al ₂ O ₃	%	12.9	10.4	12.2	13.4	13.0	11.9	5.8
Fe ₂ O ₃	%	2.6	1.7	2.1	2.2	1.6	1.7	0.7
MnO	%	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0
MgO	%	3.0	2.5	2.9	2.8	2.9	2.9	1.5
CaO	%	28.9	29.7	29.4	29.1	30.7	30.9	15.0
Na ₂ O	%	2.5	3.5	3.1	2.5	2.5	2.6	26.5
K ₂ O	%	2.2	3.8	3.3	2.6	2.6	2.7	3.3
TiO ₂	%	1.9	1.8	2.0	2.0	1.9	1.8	0.9
P ₂ O ₅	%	1.4	1.2	1.3	1.3	1.2	1.2	0.7
S	%	2.35	4.38	2.54	1.84	1.75	2.09	1.90
Cl	%	3.36	7.56	6.27	5.11	5.79	6.98	20.38
F	%	0.11	0.25	0.26	0.26	0.25	0.28	0.20
As	µg/g	12.0	21.6	20.1	15.9	13.8	16.0	22.5
Ba	µg/g	1972	1317	1487	1490	1173	1143	586
Bi	µg/g	6.8	19.8	22.3	12.7	11.4	14.6	14.7
Cd	µg/g	32	105	111	70	67	81	181
Ce	µg/g	27.3	29.6	35.3	34.3	34.0	32.8	14.4
Co	µg/g	17.0	16.5	17.3	19.4	16.1	19.9	7.9
Cr	µg/g	421	681	701	478	502	499	268
Cs	µg/g	3.9	7.0	6.8	5.2	5.3	5.3	5.5
Cu	µg/g	495	494	506	551	441	451	539
Dy	µg/g	1.9	1.4	1.8	1.8	1.7	1.6	0.7
Er	µg/g	1.0	0.7	0.8	0.9	0.9	0.7	0.3
Eu	µg/g	0.4	0.3	0.4	0.4	0.5	0.4	0.2
Ga	µg/g	14.5	14.9	16.3	16.2	16.9	15.2	11.0
Gd	µg/g	2.8	2.4	2.4	2.9	3.0	3.6	1.8
Ge	µg/g	1.4	2.0	2.0	1.4	1.7	1.5	1.9
Hf	µg/g	4.1	3.5	4.0	4.2	4.3	4.0	2.0
Ho	µg/g	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.1
In	µg/g	< L.D.	0.3	0.2	0.3	0.2	0.3	0.3
La	µg/g	17.2	15.7	17.6	17.4	17.5	17.1	8.0
Lu	µg/g	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Mo	µg/g	16.0	16.7	18.0	17.5	17.7	16.5	9.9
Nb	µg/g	13.9	11.5	14.0	14.7	13.6	12.7	6.1
Nd	µg/g	12.6	11.9	13.0	13.1	13.0	11.7	6.0
Ni	µg/g	73.4	62.4	64.0	66.3	62.1	54.8	32.5
Pb	µg/g	1118	3548	2263	1196	1304	1211	3405
Pr	µg/g	3.7	3.3	3.6	3.8	3.7	3.5	1.6
Rb	µg/g	56	82	77	65	63	62	72
Sb	µg/g	190	421	379	273	289	338	512
Sm	µg/g	2.4	1.9	2.4	2.2	2.3	2.2	1.1
Sn	µg/g	336	785	751	474	535	550	969
Sr	µg/g	368	359	361	359	362	357	184
Ta	µg/g	1.9	2.6	3.1	3.1	3.0	3.0	1.2
Tb	µg/g	0.4	0.3	0.4	0.4	0.4	0.3	0.2
Th	µg/g	5.4	4.7	5.6	5.8	5.9	5.5	2.5
Tm	µg/g	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
U	µg/g	2.2	1.9	2.1	2.2	2.2	2.1	1.0
V	µg/g	34.6	26.4	29.9	32.4	29.3	26.8	13.3
W	µg/g	6.8	5.5	5.4	13.2	9.2	7.5	5.4
Y	µg/g	11.3	9.2	11.1	11.5	10.9	9.9	4.8
Yb	µg/g	1.0	0.7	0.8	0.9	0.8	0.7	0.4
Zn	µg/g	7228	11820	10950	7716	8511	8925	12530
Zr	µg/g	174	151	173	185	185	173	83
Se	µg/g	1.8	5.6	7.3	5.9	5.3	6.0	4.1
Hg	ng/g	15.0	10.0	120.0	290.0	1220.0	-	-

Annexe I

Ech.	unité	1L2 150103	2L2 150103	3L2 150103	4L2 150103	5L2 150103	CL L2 150103	BiL2 150103
SiO ₂	%	23.6	22.5	22.2	19.5	17.1	13.4	< L.D.
Al ₂ O ₃	%	12.7	12.3	12.4	11.4	10.9	7.8	0.0
Fe ₂ O ₃	%	1.4	1.7	1.7	1.2	0.7	0.9	< L.D.
MnO	%	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	< L.D.
MgO	%	2.4	2.0	2.5	2.4	1.9	1.9	< L.D.
CaO	%	33.1	27.4	29.2	29.5	33.3	21.5	0.1
Na ₂ O	%	2.6	3.1	3.0	3.0	2.9	5.2	< L.D.
K ₂ O	%	2.0	3.3	3.0	3.1	2.5	6.1	< L.D.
TiO ₂	%	2.1	1.6	1.8	1.8	1.7	1.2	0.0
P ₂ O ₅	%	1.2	1.1	1.2	1.3	1.0	1.1	< L.D.
S	%	1.9	2.8	2.0	1.8	1.9	2.8	2.5
Cl	%	4.5	6.9	5.9	7.2	8.5	12.3	36.4
F	%	0.1	0.2	0.3	0.3	0.2	0.4	0.0
As	µg/g	148.2	194.9	126.1	224.1	230.1	57.7	10.7
Ba	µg/g	1202	945	991	1062	863	824	< L.D.
Bi	µg/g	5.3	12.4	16.2	18.6	10.6	23.4	< L.D.
Cd	µg/g	20.2	62.3	79.6	93.0	55.1	270.8	0.8
Ce	µg/g	32.6	39.2	34.8	34.2	29.4	22.0	< L.D.
Co	µg/g	18.9	20.9	19.8	21.1	17.4	13.8	< L.D.
Cr	µg/g	612	523	577	623	576	450	6
Cs	µg/g	3.4	6.9	6.3	5.8	4.5	10.7	< L.D.
Cu	µg/g	646	447	465	554	523	743	15
Dy	µg/g	1.5	2.1	1.8	1.7	1.3	1.0	< L.D.
Er	µg/g	0.8	1.1	0.9	0.8	0.7	0.5	< L.D.
Eu	µg/g	0.6	0.7	0.6	0.6	0.6	0.4	< L.D.
Ga	µg/g	14.4	17.2	16.9	16.1	13.8	17.7	< L.D.
Gd	µg/g	2.2	2.8	2.6	2.6	1.9	2.3	< L.D.
Ge	µg/g	1.2	2.1	1.9	1.8	1.3	2.9	< L.D.
Hf	µg/g	4.1	4.2	4.0	4.0	4.1	2.9	< L.D.
Ho	µg/g	0.3	0.4	0.3	0.3	0.2	0.2	< L.D.
In	µg/g	0.2	0.4	0.3	0.3	0.2	0.7	< L.D.
La	µg/g	16.4	20.7	17.7	17.7	15.1	11.7	< L.D.
Lu	µg/g	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	< L.D.
Mo	µg/g	22.9	22.3	18.3	19.4	17.3	19.4	< L.D.
Nb	µg/g	14.7	13.2	13.2	13.0	12.0	9.2	< L.D.
Nd	µg/g	12.1	15.8	13.2	12.5	10.5	8.4	< L.D.
Ni	µg/g	76	83	99	70	54	53	< L.D.
Pb	µg/g	632	2298	1750	1755	946	6777	16
Pr	µg/g	3.5	4.4	3.8	3.6	3.2	2.4	< L.D.
Rb	µg/g	47	82	73	68	57	127	< L.D.
Sb	µg/g	218	371	383	407	390	798	2
Sm	µg/g	2.2	3.0	2.4	2.1	1.9	1.6	< L.D.
Sn	µg/g	350	676	725	838	614	1731	4
Sr	µg/g	417	371	380	385	400	301	3
Ta	µg/g	4.5	2.7	6.3	12.1	2.6	1.7	< L.D.
Tb	µg/g	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.3	< L.D.
Th	µg/g	5.6	6.4	5.8	5.8	4.9	3.8	< L.D.
Tm	µg/g	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	< L.D.
U	µg/g	2.3	2.6	2.4	2.2	1.9	1.5	< L.D.
V	µg/g	32.9	56.0	40.0	28.8	23.4	19.5	2.0
W	µg/g	6.7	6.2	6.3	6.1	6.0	4.7	0.2
Y	µg/g	11.5	13.4	11.7	11.2	11.1	7.6	< L.D.
Yb	µg/g	0.8	1.1	0.9	0.8	0.7	0.6	< L.D.
Zn	µg/g	4978	7047	8162	9537	6449	18770	50
Zr	µg/g	179	177	170	169	175	123	< L.D.
Se	µg/g	1.9	5.2	7.1	9.2	7.4	9.6	0.1
Hg	ng/g	13.0	25.0	335.0	1650.0	1710.0	52100.0	1045.0

Annexe 1

Ech.	unité	1L1 250703	2L1 250703	3L1 250703	4L1 250703	5L1 250703	CL L1 250703	Bi L1 250703
SiO2	%	24.7	18.0	19.6	23.2	21.3	9.1	< L.D.
Al2O3	%	12.4	9.4	10.6	13.0	12.8	4.7	< L.D.
Fe2O3	%	1.5	1.2	1.2	1.4	1.0	0.2	< L.D.
MnO	%	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	< L.D.
MgO	%	2.5	2.1	2.2	2.3	2.4	1.7	0.03
CaO	%	31.6	26.2	27.7	31.9	31.2	16.0	0.09
Na2O	%	3.1	5.0	5.4	3.0	2.9	10.5	< L.D.
K2O	%	2.4	4.5	4.3	2.4	3.0	8.9	< L.D.
TiO2	%	2.0	1.6	1.7	1.9	1.8	0.8	0.00
P2O5	%	1.0	1.1	1.1	1.1	1.1	0.7	< L.D.
S	%	2.7	5.4	3.8	1.9	1.7	2.5	1.84
Cl	%	5.5	7.7	7.4	5.7	6.4	19.1	24.24
F	%	0.1	0.2	0.3	0.2	0.3	0.3	0.01
As	µg/g	136.9	75.7	82.2	55.4	39.1	57.9	8.3
Ba	µg/g	1373	951	1177	1324	1081	623	< L.D.
Bi	µg/g	37.4	43.8	81.3	60.1	19.7	32.9	< L.D.
Cd	µg/g	34.0	106.7	139.6	51.9	69.2	344.1	1.4
Ce	µg/g	34.5	29.5	29.3	36.1	35.1	14.1	< L.D.
Co	µg/g	37.5	22.9	34.1	37.0	20.4	12.3	< L.D.
Cr	µg/g	497	463	471	466	461	307	5
Cs	µg/g	4.1	7.7	7.8	4.6	5.7	13.6	< L.D.
Cu	µg/g	345	477	475	396	346	940	16
Dy	µg/g	1.8	1.4	1.5	1.7	1.6	0.6	< L.D.
Er	µg/g	0.9	0.7	0.8	0.9	0.8	0.3	< L.D.
Eu	µg/g	0.6	0.5	0.5	0.6	0.6	0.3	< L.D.
Ga	µg/g	14.1	14.5	15.8	15.3	16.1	18.2	< L.D.
Gd	µg/g	2.3	1.8	1.9	2.3	2.1	1.1	< L.D.
Ge	µg/g	1.3	2.2	2.3	1.4	1.6	4.1	< L.D.
Hf	µg/g	4.6	3.7	3.8	4.4	4.3	1.7	< L.D.
Ho	µg/g	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.1	< L.D.
In	µg/g	0.2	0.4	0.4	0.4	0.2	1.0	< L.D.
La	µg/g	18.4	15.2	15.1	18.6	18.1	7.5	< L.D.
Lu	µg/g	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	< L.D.
Mo	µg/g	15.5	18.4	16.8	15.1	21.3	14.7	< L.D.
Nb	µg/g	33.3	26.9	13.7	16.5	14.2	6.2	< L.D.
Nd	µg/g	13.2	10.8	11.2	13.4	12.9	5.4	< L.D.
Ni	µg/g	82	60	62	73	70	39	< L.D.
Pb	µg/g	495	5903	3585	926	1185	6040	26
Pr	µg/g	3.8	3.2	3.2	3.9	3.8	1.5	< L.D.
Rb	µg/g	55.3	91.9	91.7	57.9	68.2	173.6	0.8
Sb	µg/g	198	483	483	253	316	1304	3
Sm	µg/g	2.4	2.0	2.1	2.5	2.3	0.9	< L.D.
Sn	µg/g	345	1057	1038	462	581	2591	8
Sr	µg/g	385	325	349	382	355	227	2
Ta	µg/g	2.3	1.9	2.2	2.4	1.9	2.0	< L.D.
Tb	µg/g	0.4	0.3	0.3	0.4	0.3	0.2	< L.D.
Th	µg/g	6.0	4.6	5.5	6.2	6.0	2.4	< L.D.
Tm	µg/g	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	< L.D.
U	µg/g	2.2	1.8	1.9	2.3	2.3	1.0	< L.D.
V	µg/g	36.7	29.6	30.4	36.7	29.0	13.0	< L.D.
W	µg/g	5.8	5.3	5.9	6.3	5.8	4.9	< L.D.
Y	µg/g	11.2	8.9	9.6	11.7	10.2	4.7	< L.D.
Yb	µg/g	0.9	0.7	0.8	0.9	0.8	0.3	< L.D.
Zn	µg/g	6128	12040	12360	6521	7167	26510	89
Zr	µg/g	195	156	164	186	184	78	< L.D.
Se	µg/g	2.0	5.9	7.5	5.0	6.9	7.5	0.10
Hg	ng/g	10	10	130	225	1460	56700	380

Annexe 1

Ech.		1L2 161003	2L2 161003	3L2 161003	4L2 161003	5L2 161003	CL L2 161003	BiL2 161003
SiO ₂	%	23.0	18.2	22.0	20.2	16.6	9.9	< L.D.
Al ₂ O ₃	%	13.0	10.5	13.0	12.5	10.1	5.5	0.01
Fe ₂ O ₃	%	1.6	1.0	1.2	1.0	4.1	0.4	< L.D.
MnO	%	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	< L.D.
MgO	%	2.8	2.4	2.5	2.5	1.9	1.5	< L.D.
CaO	%	33.3	30.0	31.9	31.0	26.8	17.2	0.04
Na ₂ O	%	3.1	4.0	3.2	3.5	4.4	10.6	< L.D.
K ₂ O	%	2.5	4.0	2.9	3.2	4.9	11.4	< L.D.
TiO ₂	%	2.3	1.8	2.2	2.0	1.6	0.9	< L.D.
P ₂ O ₅	%	1.5	1.3	1.4	1.3	1.0	0.9	< L.D.
S	%	2.6	4.6	2.5	2.2	2.6	2.9	2.84
Cl	%	4.8	7.4	6.0	6.6	8.9	21.6	37.55
F	%	0.1	0.2	0.3	0.3	0.7	0.3	0.08
As	µg/g	53.4	72.6	65.7	95.7	103.6	67.6	10.1
Ba	µg/g	1350	931	1108	1199	867	741	< L.D.
Bi	µg/g	7.9	16.7	15.9	20.2	36.3	40.9	< L.D.
Cd	µg/g	29.4	122.0	85.7	104.9	196.9	645.3	< L.D.
Ce	µg/g	38.5	33.9	39.8	38.1	28.5	16.7	< L.D.
Co	µg/g	18.1	18.3	19.1	18.6	17.1	9.9	< L.D.
Cr	µg/g	407	429	402	428	448	313	6.2
Cs	µg/g	3.4	7.9	5.7	6.3	9.1	18.5	< L.D.
Cu	µg/g	342	486	451	546	756	1424	44.5
Dy	µg/g	1.7	1.5	1.7	1.7	1.3	0.7	< L.D.
Er	µg/g	0.9	0.7	0.9	0.9	0.7	0.4	< L.D.
Eu	µg/g	0.6	0.5	0.6	0.5	0.5	0.3	< L.D.
Ga	µg/g	14.5	14.8	16.1	16.6	17.2	24.4	< L.D.
Gd	µg/g	2.2	2.0	2.1	2.4	1.8	1.0	< L.D.
Ge	µg/g	1.5	2.0	1.8	2.1	3.1	4.9	< L.D.
Hf	µg/g	4.6	4.1	4.4	4.2	3.5	2.1	< L.D.
Ho	µg/g	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.1	< L.D.
In	µg/g	0.2	0.4	0.3	0.3	0.6	1.4	< L.D.
La	µg/g	18.5	16.6	18.5	17.6	14.9	8.2	< L.D.
Lu	µg/g	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	< L.D.
Mo	µg/g	15.1	17.0	14.8	16.4	24.1	17.8	< L.D.
Nb	µg/g	18.2	14.3	16.7	15.9	14.1	7.0	< L.D.
Nd	µg/g	13.4	11.6	13.2	13.1	10.5	5.8	< L.D.
Ni	µg/g	65.7	64.7	60.4	58.3	115.6	43.5	< L.D.
Pb	µg/g	354	3587	1422	1883	3681	10573	6.5
Pr	µg/g	3.9	3.5	3.8	3.7	3.0	1.7	< L.D.
Rb	µg/g	51.6	89.8	68.0	74.2	104.9	243.4	< L.D.
Sb	µg/g	263	449	388	449	647	1618	0.5
Sm	µg/g	2.5	2.1	2.4	2.4	1.8	1.0	< L.D.
Sn	µg/g	398	861	678	836	1349	3508	< L.D.
Sr	µg/g	391	345	371	381	309	234	1.9
Ta	µg/g	2.6	2.5	2.4	3.1	2.1	1.5	< L.D.
Tb	µg/g	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	< L.D.
Th	µg/g	5.9	5.2	5.8	5.8	4.8	2.6	< L.D.
Tm	µg/g	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	< L.D.
U	µg/g	2.3	1.9	2.2	2.2	1.9	1.0	< L.D.
V	µg/g	31.3	25.0	29.1	28.9	21.9	13.9	1.6
W	µg/g	6.2	5.7	6.6	6.5	7.8	5.2	< L.D.
Y	µg/g	11.2	10.2	11.3	10.7	8.3	4.8	< L.D.
Yb	µg/g	0.9	0.7	0.9	0.8	0.7	0.4	< L.D.
Zn	µg/g	6808	13220	9764	10910	15180	36120	0.1
Zr	µg/g	198	168	188	183	151	91	< L.D.
Se	µg/g	2.2	5.6	7.6	11.1	25.6	11.6	0.1
Hg	ng/g	10	10	80	770	1860	53300	1100

Annexe 2 : Lead isotopic composition of fly ash and flue gas residues from municipal solid waste combustors in France : Implications for atmospheric lead source tracing

Lead Isotopic Composition of Fly Ash and Flue Gas Residues from Municipal Solid Waste Combustors in France: Implications for Atmospheric Lead Source Tracing

JEAN CARIGNAN,^{*,†} GUY LIBOUREL,^{†,‡}
CHRISTOPHE CLOQUET,[†] AND
LYDIE LE FORESTIER[§]

CRPG-CNRS, UPR 2300, BP 20, and ENSG-INPL, BP 40,
54501 Vandœuvre-lès-Nancy, France, and ISTO,
UMR 6113 CNRS—Université d'Orléans, Polytech'Orléans,
8 rue Léonard de Vinci, 45072 Orléans Cedex 2, France

Fly ash and flue gas residues from eight municipal solid waste combustors (MSWC) in France (1992–93 and 1998/2002) were analyzed for their Pb isotopic composition. Fly ashes are more representative of solid residual particles, whereas flue gas residues reflect mostly the composition of gas phases. Both sample types contain hundreds to thousands of micrograms of metals per gram. Leaching experiments showed that metals are present in condensed phases, probably as sulfates and chlorides, and suggest that Cd, Pb, and Zn are highly fractionated from one another during volatilization/condensation processes occurring during combustion. Although all the samples analyzed define a fairly restricted range in Pb isotopic compositions ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.148\text{--}1.158$ and $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2.101\text{--}2.114$) compared to other environmental samples, some MSWC produce materials having distinct isotopic compositions, whereas others display very similar ones. Isotopic heterogeneity is also measured between samples from a single MSWC. This is interpreted as resulting from the heterogeneity of the waste source materials. The range of Pb isotopic composition of incinerator materials form a well-defined linear array in the $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ diagram. This array is compatible with the previously reported European standard pollution (ESP) line and most probably represent the average lead isotopic composition of industrial atmospheric emissions in France, with the following ratios: $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.154 \pm 0.003$ and $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2.107 \pm 0.003$ (1 σ).

Introduction

Because of the continuous evolution of industries and anthropogenic activities, source emissions of metals to the atmosphere change through time. This affects the chemical and isotopic compositions of atmospheric metals, which are the result of mixing between the different sources. For example, the massive reduction of Pb addition to gasoline

in North America in the early 1980's had a direct impact on the Pb isotopic composition of snow and ice in Greenland (1). Although source signature in Europe may be highly variable (2, 3), a change in the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios measured in aerosols and rainwater sampled close to industrialized areas is also reported and interpreted as a change in relative contribution of the two major emitters, gasoline and industries (4, 5). The Pb isotopic composition of such samples in France evolved with time toward the natural crustal composition, but the Pb excess (enrichment factor relative to crustal abundance, EF) present in these samples preclude a simple mixing between Pb emitted from gasoline combustion and natural Pb. Moreover, Doucet and Carignan (6) suggested that Pb in aerosols, rainwaters, and epiphytic lichens from France, and probably western Europe, is a mixture between gasoline Pb and industrial Pb from other sources. The latter is certainly one of the dominant sources of Pb (and other metals) in the atmosphere today. Some aerosols from mountain areas have Pb concentration and isotopic composition suggesting a mixture between industrial and natural crustal Pb (4, 6).

The chemical and isotopic characterization of "industrial Pb" is not an easy task because of its possible extreme heterogeneity. Municipal solid waste combustors (MSWC) are certainly good to homogenize waste materials (7) and the flue gases emitted to the atmosphere may average the composition of several industrial sources. Indeed, municipal solid waste materials contain "second generation" industrial materials such as steel food cans or wires that are produced in different steel industries. MSWC materials may then represent one of the best proxies for averaging the composition of industrial Pb in products and goods available in France. Of course, a single industry may emit Pb to the atmosphere having a complete different isotopic composition than the average. On the other hand, MSWC represent themselves a significant source of metals to the atmosphere. Estimations of flux emissions worldwide (8) suggest that between 1% and 8% of the total annual emissions would come from the incineration of municipal wastes (gasoline combustion sources excluded). These percentages are confirmed in France, for which Zn, Cd, and Pb emissions from MSWC are estimated to represent 13%, 18%, and 9%, respectively, in 2002 (9).

To characterize this source of emission, we analyzed the Pb isotopic composition of different samples from eight MSWC in France. Samples issued from different treatments were analyzed and leaching experiments were done in order to document any composition variations and to better constrain the composition of Pb emitted to the atmosphere from MSWC. To our knowledge, this is the first comprehensive study of waste incinerator materials for which the mineralogy and chemistry were already studied (10). We show that fly ashes and flue gas residues present small variations of their Pb isotopic composition and that the data allow us to constrain the average industrial Pb isotopic composition in France.

Samples and Methods

Samples were taken from eight MSWC covering the years 1992–1993, 1998, and 2002 and located in six different administrative regions of France (MSWC want to remain anonymous). For some MSWC, sampling covers several months. Depending on the fume treatment, the combustion of municipal solid wastes produces different and heterogeneous materials. Four types of materials were sampled. In a wet process (i) electrostatic precipitator ash (EP) was collected from electrofiltration of flue gas and (ii) filter cakes

* Corresponding author phone: (33) 3 83 59 42 17; Fax: (33) 3 83 51 17 98; e-mail: carignan@crpg.cnrs-nancy.fr.

† CRPG-CNRS.

‡ ENSG-INPL.

§ ISTO, UMR 6113 CNRS—Université d'Orléans.

TABLE 1. Results Obtained on Pb NIST SRM 981 from This Study and from Literature^a

NIST SRM 981 Pb ratios	MC-ICP-MS Tl norm this study ^b (n = 23)	double spike TIMS ^c (n = 41)	double spike MC-ICP-MS ^c (n = 36)	MC-ICP-MS Tl norm ^d (n = 25)
²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁸ Pb	0.914 63(4)	0.914 83(07)	0.914 88(08)	0.914 70(23)
²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	16.9440(28)	16.9408(21)	16.9417(29)	16.9356(55)
²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	15.4978(18)	15.4980(25)	15.4996(31)	15.4911(74)
²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb	36.7298(52)	36.722(08)	36.724(09)	36.697(23)
²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	2.167 66(22)	2.167 68(23)	2.167 70(24)	2.16686(68)

^a All errors are 2 times standard deviation from the mean. ^b Thallium (NIST SRM 997, ²⁰⁵Tl/²⁰³Tl = 2.3889) was used for mass fractionation correction (Pb/Tl from 10 to 12). ^c From ref. 16. ^d Thallium (NIST SRM 997, ²⁰⁵Tl/²⁰³Tl = 2.3889) was used for mass fractionation correction (Pb/Tl from 3 to 30).

(FC) were condensed downstream in a scrubber that used water and lime. In a semidry process, (iii) scrubber residues (SR) were produced by injection of a lime slurry into the scrubber. In a dry process, (iv) fly ashes (FA) were settled by gravity in large funnels. Most samples were previously characterized for their chemical and mineralogical compositions (10, 11). These studies showed the extreme diversity of mineral phases such as silicates, oxides, alloys, chlorides, sulfates, carbonates, and silicate glasses, resulting from the no equilibrium conditions and the numerous phase transformations prevailing in the combustors.

The chemical composition of solutions from leaching experiments was directly measured by inductively coupled plasma (ICP) atomic emission spectroscopy (AES) on a Jobin Yvon JY 70 (Na, Ca, and K) and by ICP-mass spectrometry (MS) on a Perkin-Elmer Elan 5000 (Pb, Cd, and Zn) at the Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM, CRPG-CNRS). Uncertainty based on reproducibility is better than 2% for major cations and 5% for metals. Concentrations in solid samples, including those from refs 10 and 11, were also determined at the SARM by ICP-AES and ICP-MS (12, 13). Samples were previously fused with LiBO₂ and the glass was dissolved in a mixture of HNO₃ (1 mol L⁻¹), H₂O₂ (0.5% v/v), and glycerol (10% v/v) in order to obtain a dilution factor of 1000 relative to the amount of sample fused. Accuracy and reproducibility were checked by repeated measurement of international geological reference materials (12, 13), and uncertainty is better than 1–2% for major elements and 5% for trace elements. In all cases, experimental blanks were performed and found to be negligible compared to the elemental concentration measured in samples. The Pb isotopic composition of all samples was measured by MC-ICP-MS (IsoProbe Micromass, now GV Instruments). Pb was previously purified on anion-exchange resin according to the technique reported by Manhès et al. (14). Total Pb blank average was less than 1 ng and was negligible considering that between 1 and 10 µg of Pb was processed through the column. The data acquisition was done in a multicollection static mode and the instrumental mass bias was corrected by use of a Tl spike of a known isotopic composition [National Institute of Standards and Technology (NIST) SRM 997, ²⁰⁵Tl/²⁰³Tl = 2.3889], as reported by Rehkämper and Mezger (15) and Thirlwall (16). Analyzing the NIST SRM 981 Pb isotope standard several times throughout the sessions of measurements controlled the accuracy and the reproducibility of the measurements. The exponential law was used to describe the mass bias relationship between isotopes. The Tl isotopic ratio of the reference solution was fixed instead of changing it in order to fit a through value for the NIST SRM 981 Pb as suggested by some authors (15). Rather, the relationship between Tl and Pb instrumental mass bias (β -Tl and β -Pb) measured for the NIST SRM 981 Pb for a given analytical session was used to correct the Pb isotopic composition of unknown samples of the same session. The β -Tl/ β -Pb ratio may vary from one session to another. This is the so-called "empirical" technique of mass bias correction



FIGURE 1. Microphotograph of a fly ash particle on which minute white needles are present. These represent condensed flue gases, including metals previously present as a gas phase.

introduced by Maréchal et al. (17) and applied to Pb isotopes by White et al. (18). Recalculated results obtained for the SRM 981 are compared to the ones reported by Thirlwall (16), obtained by thermal ionization (TI) MS and MC-ICP-MS with a double Pb spike or a Tl spike for the correction of instrumental mass fractionation (Table 1).

Results

More than 20 samples were analyzed for their bulk chemistry and lead isotopic composition. Table 2 presents average chemical compositions of each sample type. Furthermore, different treatments were done to samples in order to document any chemical and/or isotopic heterogeneity between solid/refractory phases and condensed gas phases.

Bulk Chemistry. MSWC solid residues comprise mainly calcium, silicon, aluminum, and chlorine as major elements (Table 2), with some variations according to the fume treatment (10, 11). Metal concentration varies from a few micrograms per gram (As, Co) to hundreds or thousands of micrograms per gram for other heavy metals such as Cd, Zn, and Pb. As observed for major and minor elements, no large variations are found between the different type of samples. Only filter cakes from the wet process have higher Cd, Cu, Pb, Sn, Zn, and Hg concentrations than the other fly ashes, because these volatile heavy metals are concentrated in flue

TABLE 2. Average Chemical Composition of Representative Sample Types^a

element	electrostatic precipitator ash ^b		filter cakes ^b		scrubber residues ^b		fly ashes ^c	
	n = 10	SD	n = 10	SD	n = 8	SD	n = 8	SD
Weight Percent Composition								
SiO ₂	28.4	1.5	13.8	4.0	12.0	1.5	22.9	2.5
Al ₂ O ₃	17.9	1.3	7.2	3.5	6.8	0.6	11.6	0.7
Fe ₂ O ₃	1.8	0.3	2.2	0.6	1.2	0.1	2.2	0.2
MgO	3.0	0.2	7.0	1.4	1.6	0.1	2.7	0.5
CaO	23	1	22	2	38	3	30	2
Na ₂ O	3.7	0.4	0.2	0.1	2.0	0.2	3.3	0.8
K ₂ O	3.7	0.5	0.2	0.2	2.0	0.2	3.2	0.8
TiO ₂	1.8	0.1	0.6	0.3	0.7	0.1	2.0	0.1
P ₂ O ₅	1.5	0.1	0.6	0.2	0.7	0.1	1.2	0.2
CO ₂	9.1	1.8	9.8	2.5	7.9	1.9	6.4	1.0
Cl	7.4	0.9	10.9	2.0	17.6	1.6	5.5	0.3
F	0.23	0.03	2.2	0.5	0.19	0.04	0.21	0.03
S	1.2	0.2	2.9	1.0	1.0	0.2	3.1	0.8
Micrograms per Gram Composition								
As	36	19	40	5	18	2	33	28
Ba	1427	76	166	136	812	96	1684	377
Cd	196	50	393	83	126	20	89	32
Co	29	29	9	2	10	1	23	6
Cr	496	89	264	93	221	26	492	74
Cu	747	207	1168	123	437	37	574	111
Ni	103	53	67	17	51	9	76	14
Pb	3068	837	6547	1197	2780	316	2678	2115
Sn	988	269	1942	304	814	106	687	265
Zn	8030	1798	12 730	2180	8211	1048	10 785	2121
Hg	20	8	824	198	18	5	0.3	0.1

^a Sample types are described in the text. n, number of samples; SD, standard deviation from the mean. ^b Data from refs 10 and 11. ^c Unpublished data from Cloquet Ph.D. thesis.

TABLE 3. Major Cation and Metal Concentrations in Leachates of Sample Electrostatic Precipitated Ash 3a^a

time (h)	Ca (mg/L)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Pb (μg/L)	% Pb extracted	Cd (μg/L)	% Cd extracted	Zn (μg/L)	% Zn extracted
0.25	396	567	589	757	0.32	1950	19.7	7468	1.41
24	652	616	656	275	0.11	515	5.2	518	0.10
48	675	630	673	172	0.07	234	2.4	146	0.03
72	718	619	697	138	0.06	175	1.8	98	0.02

^a One gram of powdered sample was leached with 50 mL of distilled water.

TABLE 4. Bulk Composition of Electrostatic Precipitated Ash and Corresponding Leachates

sample	Pb (μg/g)	Cd (μg/g)	Zn (μg/g)	Cd/Pb	Zn/Pb	Zn/Cd	Cd/Pb leachate	Zn/Pb leachate	Zn/Cd leachate
3a	12 000	494	26 500	0.041	2.2	54	2.6	9.9	3.8
3b	2750	129	5500	0.047	2.0	43	4.9	12.4	2.5
3c ^a	8300	362	19 400	0.044	2.3	54	3.0	2.8	0.9

^a Not analyzed for Pb isotopes.

gases. Such a condensation process is also observed on fly ashes as shown by the presence of minute needles of salts such as NaCl, KCl, or CaSO₄ on larger particles (Figure 1).

Leaching Experiments. According to the thermal regime of the MSWC, heavy metals in ashes should be partitioned between a residual and refractory component and a more volatile component probably represented by flue gas condensates. The chemical forms of metals in MSWC materials are poorly known. Thermodynamic calculations and physical observations by scanning electron microscopy (SEM) or X-ray diffraction indicate that some metals may be present as sulfate and chloride species (11). Water leaching of fly ashes should then easily dissolve condensed salts and give access to the heavy metal signature of the gaseous environments of the MSWC. This signature is important because it will characterize any atmospheric emission from the incinerator chimneys.

Chlorides are easily dissolved in distilled water, Cl dropping from 6 wt % in a bulk EP material to 0.6 wt % after

being leached with water (11). Furthermore, the Cl concentration is often inversely correlated to the grain size of the electrostatic precipitation ash and scrubber residue samples, suggesting that gas condensation salts are more abundant on smaller ash particles because of their higher specific surface. A number of metals, especially the most volatile ones (Zn, Cd, and Pb), follow the same concentration patterns as Cl according to the particle grain size. Different electrostatic precipitation ash samples were then leached with distilled water. One gram of powdered sample was transferred into an inert plastic container along with 50 mL of distilled water and a magnetic stirrer. After a given leaching time (15 min–72 h), all samples were left for 15 min to allow the remaining powder to settle. Between 10 and 20 mL of solution was then filtered to 0.45 μm and analyzed for dissolved major cations (ICP-AES) and trace metals (ICP-MS). Results for a representative sample are reported in Table 3. The concentration of leached Na and K slightly increased with time. In contrast,

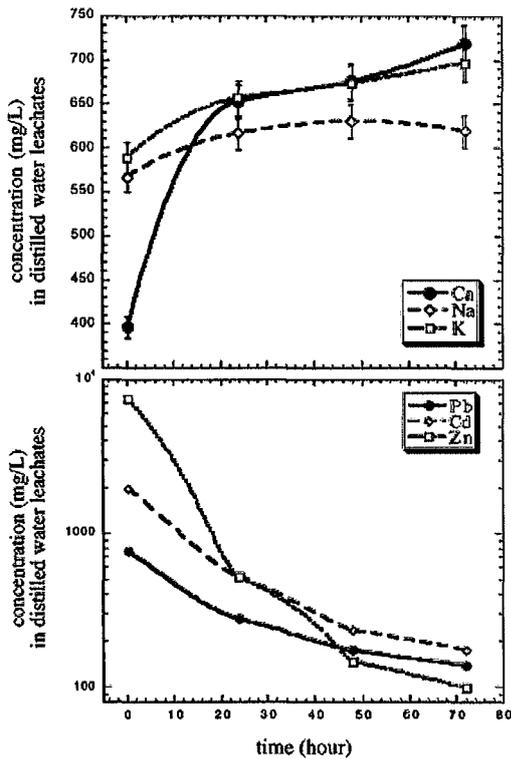


FIGURE 2. Diagrams showing the major (a) and metal (b) dissolved ions in electrostatic precipitated ash leachates as a function of experiment duration. Whereas Ca, Na and K contents increase rapidly to reach a plateau, metals continuously drop in concentration with time, probably because of readsorption in response to an increasing pH of the leach solution (distilled water, ca. 5.2–8) while reacting with the sample.

Ca content in the first leach fraction (15 min) is significantly lower than in the following ones (Figure 2a). This may be explained if Ca is partitioned between different salt species, for example, chlorides and sulfates, having different dissolution kinetics. On the other hand, metal concentrations in leachates decrease significantly with time (Figure 2b). This is probably because of readsorption of metals on suspended particles as the pH of the distilled water increase from 5.2 to 8 during exchange with the sample. Furthermore, the relative proportion of extractable metals, presumably in condensed salts, varies greatly between Pb, Cd, and Zn. Cadmium is by far the most enriched with almost 20% of total Cd present in the 15 min leachate, followed by Zn, with up to 1.4%, and Pb, with up to 0.3% (Table 3). As a result, the Cd/Pb mass ratio changed from around 0.04 in the bulk fraction of electrostatic precipitation ash to 2.6–4.9 in the 15 min leachates for three selected samples (Table 4).

Pb Isotopes. All the Pb isotope results are reported in Table 5. The different types of samples are grouped according to the administrative region and the combustors they come from. As a whole, the Pb isotopic composition of all samples from the different MSWC is fairly homogeneous and comparable to data reported in the literature (7, 19) for similar samples. For example, the average $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio is 1.154 ± 0.003 (standard deviation from the mean) and $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratio is 2.107 ± 0.003 . On the other hand, the Pb content is highly variable, with concentrations varying from 1700 to 12 000 $\mu\text{g/g}$, with no correlation with the isotopic composi-

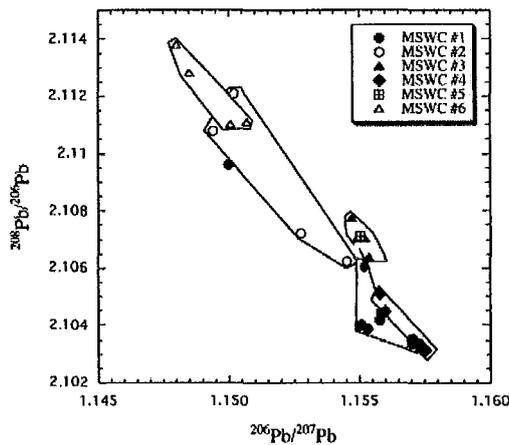


FIGURE 3. All the data in a Pb–Pb isotope diagram form a linear array and are grouped according to their site location (administrative regions). Isotopic composition differences within and between sites most probably result from source heterogeneity.

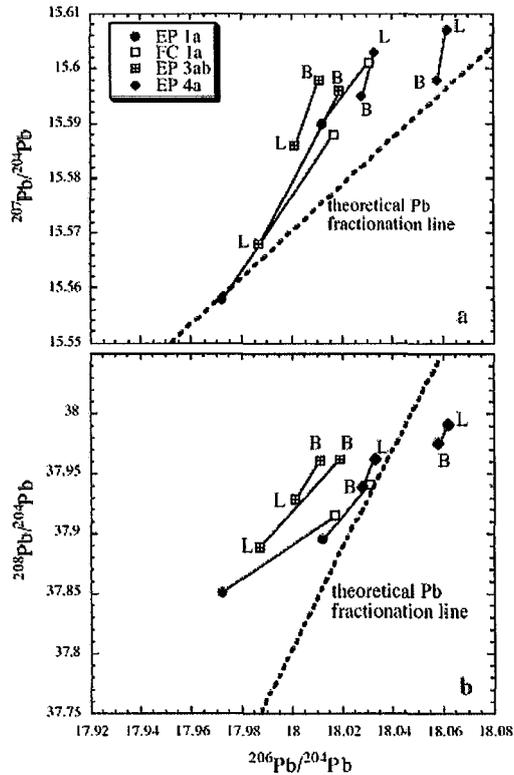


FIGURE 4. Isotopic relationship between time-related electrostatic precipitation ash (EP) and filter cake (FC) samples (MSWC 1) and between bulk (B) and leach (L) pairs of electrostatic precipitation ash samples (MSWC 3ab and 4) in (a) $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and (b) $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ diagrams. The distribution of the data points does not follow the Pb isotope theoretical mass fractionation line. EP, electrostatic precipitated ash; FC, filter cake.

tion. Although the total range in isotope ratios is small, it is still at least 10 times larger than the external reproducibility

TABLE 5. Pb Isotopic Composition of MSWC Samples

region	MSWC	sample type ^a	fraction (μm)	sampling date	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{205}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	Pb ^b ($\mu\text{g/g}$)
1	1a	EP	leach	25/01/93	17.972	15.558	37.851	2.1060	1.1552	5250
1	1a	EP	bulk	1/10/93	18.012	15.590	37.895	2.1039	1.1553	1950
1	1a	EP	200–500	1/10/93	17.925	15.587	37.815	2.1096	1.1500	1860
1	1a	EP	50–200	1/10/93	18.014	15.595	37.900	2.1040	1.1550	1700
1	1a	EP	<50	1/10/93	17.999	15.582	37.870	2.1040	1.1551	2438
1	1a	FC	bulk	25/01/93	18.017	15.588	37.915	2.1044	1.1558	6980
1	1a	FC	bulk	1/02/93	18.034	15.587	37.933	2.1034	1.1570	7080
1	1a	FC	bulk	4/02/93	18.050	15.600	37.969	2.1035	1.1571	7070
1	1a	FC	bulk	1/10/93	18.031	15.601	37.941	2.1042	1.1558	6290
2	2a	SR	bulk	1992	17.968	15.588	37.863	2.1072	1.1528	2740
2	2a	SR	bulk	29/01/93	17.914	15.585	37.813	2.1108	1.1494	3140
2	2a	SR	bulk	2/03/93	18.000	15.591	37.912	2.1062	1.1545	3020
2	2b	SR	bulk	na	17.932	15.590	37.877	2.1121	1.1502	3560
3	3a	EP	bulk	1992	18.019	15.596	37.962	2.1070	1.1552	12 000
3	3a	EP	leach	1992	17.987	15.568	37.889	2.1064	1.1554	
3	3b	EP	bulk	1992	18.011	15.598	37.961	2.1078	1.1547	2750
3	3b	EP	leach	1992	18.001	15.586	37.929	2.1070	1.1549	
4	4a	EP	bulk	9/12/98	18.028	15.595	37.939	2.1045	1.1560	na
4	4a	EP	leach	9/12/98	18.033	15.603	37.962	2.1051	1.1558	
4	4a	EP	bulk	16/12/98	18.058	15.598	37.975	2.1031	1.1576	na
4	4a	EP	leach	16/12/98	18.062	15.607	37.991	2.1033	1.1573	
5	5a	SR	bulk	1992	18.012	15.595	37.954	2.1071	1.1550	3520
6	6a	FA	bulk	14/08/02	17.955	15.604	37.904	2.1111	1.1507	1300
6	6a	FA	bulk	6/08/02	17.908	15.599	37.853	2.1138	1.1480	1990
6	6a	FA	bulk	8/08/02	17.919	15.603	37.860	2.1128	1.1485	1240
6	6a	FA	bulk	9/08/02	17.950	15.607	37.893	2.1110	1.1501	1550

^a EP, electrostatic precipitation ash; FC, filter cakes; SR, scrubber residues; FA, fly ash. See text for descriptions. ^b Concentration in the bulk samples from ref 11 and Cloquet (unpublished data).

obtained on the SRM 981 Pb sample (Table 1). This high precision allows the possibility to distinguish different MSWC and different samples from a single MSWC.

The results on all samples are reported in the $^{206}\text{Pb}/^{205}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ diagram (Figure 3). Results from individual MSWC define distinct compositional fields and may be grouped according to their respective administrative region. For example, samples from MSWC from regions 2 and 6 are significantly different from samples collected from region 4. On the other hand, MSWC from different regions, not necessarily close one to another, may produce materials having the same or very similar Pb isotopic composition, suggesting a good average of available goods and products containing Pb and a traceable composition on a national scale. However, the Pb isotopic composition may vary significantly within a single incinerator, according to the type of sample (e.g., electrostatic precipitation ash, filter cakes, grain size, leachates) and the sampling time. Samples from several MSWC are reported in the $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ diagrams (Figure 4, panels a and b, respectively). There is a significant difference in Pb isotopic composition between the ash and the related filter cake samples, the later having more radiogenic compositions. Isotope variations are also observed between bulk and leached fractions. However, the measured shift is not systematically in the same direction, leached fractions having lower $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ than the bulk samples for MSWC 3 and the contrary for MSWC 4. In addition, Pb in coarse grains (200–500 μm) from the ash sample 1a is significantly less radiogenic than the related finer fractions (<200 μm ; see Table 5). Samples collected through time from a single MSWC show also an isotopic variability. These variations are observed for all types of samples and are rather erratic as they do not show any systematic variation with time. Although generally smaller, isotopic variations within a single MSWC may be as large as those observed between different MSWC.

Discussion

The leaching experiments showed that Cd, Zn, and Pb have different behaviors during evaporation–condensation processes prevailing in MSWC. Indeed, highly volatile Cd may be easily leached from ash particles, representing up to 20% of the total Cd. High Na, K, and Ca but also Cl and probably sulfate (10, 11) concentrations in these leach fractions suggest that the extractable metals are associated with condensed salts so that they were previously in a gas phase. This is compatible with thermodynamic calculations suggesting that CdCl_2 should be formed at the conditions prevailing in the incinerator (20, 21). Less volatile than Cd, extractable Pb condensed on ash particles represents only 0.3% of total. Nonetheless, this gas Pb is probably the phase able to reach the atmosphere most easily. For this reason, it is important to characterize the isotopic composition of this gas phase. More controlled leaching experiments should give access to a more constrained definition of metal speciation in MSWC materials.

Isotopic Heterogeneity of Waste Incineration Materials.

In this discussion, we assume that the Pb analyzed from the leach fractions and filter cake samples represents the composition of the gas Pb phase. A difference in the isotopic composition between the solid and gas phases may result either from an isotopic fractionation of Pb during the volatilization or from the fact that these phases have distinct sources with slightly different isotopic signatures. Data from MSWC reported in Figure 4 are not following the theoretical mass fractionation line for 204–206–207–208 Pb isotopes but rather form a steeper slope in the $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ diagram and a flatter slope in the $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ diagram. On the basis of these observations, along with the fact that isotopic variations measured are large and not always in the same direction with respect to bulk samples, we suggest that the observed isotopic variations are not the result of mass fractionation of Pb during volatilization. Rather,

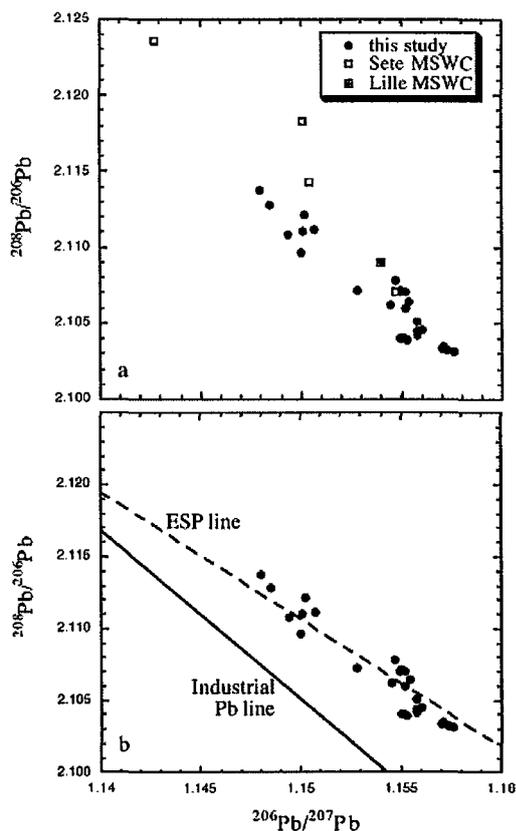


FIGURE 5. (a) Results from all MSWC (this study) compared to other data from the literature for French incinerators: Lille (19) and Sete (7). (b) Data from this study are compared to the European standard pollution (ESP) line and the industrial Pb line (22). Materials from most French MSWC yield Pb isotopic compositions very similar to the ESP.

the range in isotopic ratio results from the heterogeneous feeding waste materials. Indeed, we may think of having more or less refractory materials in the MSWC, such as metals from cans and plastics or rubber. The later may be completely volatilized at high temperature (ca. 800 °C and above), resulting in a nearly complete volatilization of heavy metals present in the material. Average Pb in such wastes may have an overall isotopic composition slightly different than residual-refractory Pb, with either higher or lower ^{204}Pb normalized ratios. This is also reflected by the day-to-day variations of the samples for a single MSWC.

Isotopic variations are also observed between MSWC from different regions (Figure 3). Although these variations are not easily correlated with the geographic location of the MSWC, they certainly reflect either different supplies in goods and other raw materials (cans, wires, etc.) or different use of these materials.

French MSWC Trend. Our results from eight MSWC located throughout the whole French territory define a coherent distribution in a Pb–Pb isotope diagram (Figure 5a). For comparison, ash samples from Lille MSWC (sampled in 1996) in northern France (19) plot in the same trend whereas samples from Sete (sampled in 1993–1994) in southeastern France (7) do not define a good linear trend, with only one point being in the general array. This might

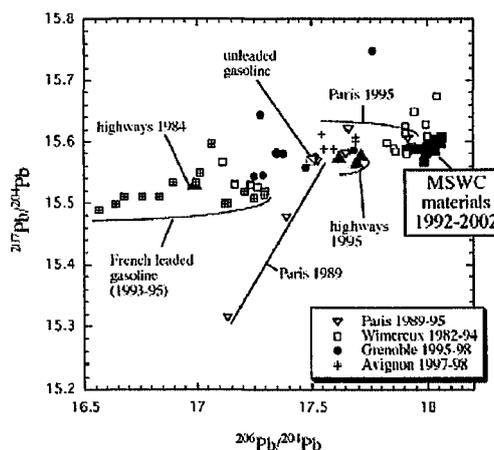


FIGURE 6. In a $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ diagram, results from MSWC samples are compared to the isotopic composition of aerosols collected in different cities of France (5, 23), French gasoline (7, 24), and aerosols collected near highways (5). Through time (1982–1998), the composition of many samples shifts toward that of MSWC materials, suggesting a higher proportion of “industrial” Pb than gasoline combustion Pb in the atmosphere.

simply reflect the heterogeneity of waste materials produced in France. It is, however, striking that eight MSWC (nine if Lille is included) define relatively well collinearity considering the variety of materials in both space and time (1992–2002). The MSWC trend defined in Figure 5a represents most probably the composition of Pb used in different goods and other consumable materials available in France.

In Figure 5b, the MSWC data are compared to the industrial Pb line and the European standard pollution (ESP) line (22). These lines were defined by data from the literature, mainly industrial materials, Pb from car exhausts, and some major ore deposits for the industrial Pb and materials integrating atmospheric Pb fallout in Europe for the ESP. The MSWC data plot very close to the ESP line and may then represent the average composition of anthropogenic Pb emitted in the atmosphere in France. Of course, any given industry may generate pollution Pb having a different isotopic composition than the MSWC materials (5). In addition, MSWC directly contribute for a significant part of the total Pb atmospheric emissions (8).

Regional/National Pb Sources. The Pb isotopic composition of fly ashes and flue gases are compared to that of French gasoline and some aerosols sampled in different space and time in France (Figure 6). Just like in North America, a change of the atmospheric Pb isotopic composition through time was observed for the last 20 years in western Europe (4, 5). This is illustrated by the shift observed for the composition of aerosols sampled near highways in France in 1984 and 1995 and in the city of Paris between 1989 and 1995 (5) (Figure 6). The data points in Figure 6 form a linear array and the materials from MSWC are located at the “radiogenic” end of the array, toward the displacements of compositions through time. This suggests that, as proposed in an earlier work (6), the relative proportions of gasoline combustion and industrial atmospheric emissions are changing toward a more important industrial contribution. The average isotopic composition of industrial emissions is well approximated by that of MSWC materials. According to the results presented in this study, we suggest the use of $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.154 \pm 0.003$ and $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2.107 \pm 0.003$ as the best estimation for the average French industrial atmospheric emissions.

Acknowledgments

We express special thanks to SITA for sample donation. Christophe Raoul, and all the personnel of the Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM) of CNRS, are greatly thanked for their help in the preparation of samples and the measurement of elemental concentrations. The assistance of Xavier Framboisier for isotopic measurement was also greatly appreciated. This work was financially supported by the PRISM-EC grant to CRPG and by the SARM. This is CRPG contribution 1732.

Literature Cited

- (1) Rosman, K. J. R.; Chilsom, W.; Boutron, C. F.; Candelone, J. P.; Hong, S. Isotopic evidence to account for changes in the concentration of lead Greenland snow between 1960 and 1988. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1994, 58 (15), 3265.
- (2) Hopper, J. F.; Ross, H. B.; Sturges, W. T.; Barrie, L. A. Regional source discrimination of atmospheric aerosols in Europe using the isotopic composition of lead. *Tellus* 1991, 43B, 45–60.
- (3) Flament, P.; Bertho, M.-L.; Deboudt, K.; Véron, A.; Puskaric, E. European isotopic signatures for lead in atmospheric aerosols: a source apportionment based upon $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios. *Sci. Total Environ.* 2002, 296, 35–57.
- (4) Grousset, F. E.; Quétel, C. R.; Thomas, B.; Buat-Menard, P.; Donard, O. F. X.; Bucher, A. Transient Pb isotopic signatures in the eastern European atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 1994, 28, 1605–1608.
- (5) Véron, A.; Flament, P.; Bertho, M. L.; Alleman, L.; Flegal, R.; Hamelin, B. Isotopic evidence of pollutant lead sources in northwestern France. *Atmos. Environ.* 1999, 33, 3377–3388.
- (6) Doucet, F. J.; Carignan, J. Atmospheric Pb isotopic composition and trace metal concentration as revealed by epiphytic lichens: an investigation related to two altitudinal sections in eastern France. *Atmos. Environ.* 2001, 35, 3681–3690.
- (7) Monna, F.; Lancelot, J.; Lewis, I. T. Pb Isotopic Composition of Airborne Particulate Material from France and the Southern United Kingdom: Implications for Pb Pollution Sources in Urban Areas. *Environ. Sci. Technol.* 1997, 31 (8), 2277–2286.
- (8) Nriagu, J. O.; Pacyna, J. M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* 1988, 333, 134–139.
- (9) Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique. Émissions dans l'air en France 2004; <http://www.citepa.org/pollution/index.htm>.
- (10) Le Forestier, L.; Libourel, G. Characterization of flue gas residues from municipal solid waste combustors. *Environ. Sci. Technol.* 1998, 32, 2250–2256.
- (11) Le Forestier, L. Résidus ultime de l'incinération des déchets ménagers. Caractérisation chimique et minéralogique, essais de stabilisation par vitrification et comportement à long terme des verres à la lixiviation. Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France, 1996.
- (12) Govindaraju, K.; Mevelle, G. Fully automated dissolution and separation methods for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry rock analysis. Application to the determination of Rare Earth Elements. *J. Anal. At. Spectrom.* 1987, 2, 615–621.
- (13) Carignan, J.; Hild, P.; Mevelle, G.; Morel, J.; Yeghicheyan, D. Routine analyses of trace elements in geological samples using flow injection and low pressure on line liquid chromatography coupled to ICP-MS: A study of geochemical reference material BR, DR-N, EB-N, AN-G and GH. *Geostand. News.* 2001, 25 (2–3), 187–198.
- (14) Manhès, G.; Allègre, C. J.; Dupré, B.; Hamelin, B. Lead isotope study of basic-ultrabasic layered complexes: speculations about the age of the Earth and primitive mantle characteristics. *Earth Planet. Sci. Lett.* 1980, 47, 370–382.
- (15) Rehkämper, M.; Mezger, K. Investigation of matrix effects for Pb isotope ratio measurements by multiple collector ICP-MS: verification and application of optimized analytical protocols. *J. Anal. At. Spectrom.* 2000, 15, 1451–1460.
- (16) Thirlwall, M. F. Multicollector ICP-MS analysis of Pb isotopes using a ^{207}Pb - ^{209}Pb double spike demonstrates up to 400 ppm/amu systematic errors in Tl-normalization. *Chem. Geol.* 2002, 184, 255–279.
- (17) Maréchal, C. N.; Télouk, P.; Albarède, F. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chem. Geol.* 1999, 156, 251–273.
- (18) White, W. M.; Albarède, F.; Télouk, P. High-precision analysis of Pb isotope ratios by multi-collector ICP-MS. *Chem. Geol.* 2000, 167, 257–270.
- (19) Deboudt, K.; Flament, P.; Weis, D.; Mennessier, J.-P.; Maquinghen, P. Assessment of pollution aerosols sources above the Straits of Dover using lead isotope geochemistry. *Sci. Total Environ.* 1999, 236, 57–74.
- (20) Verhaust, D.; Buekens, A.; Spencer, P. J.; Eriksson, G. Thermodynamic behavior of metal chlorides and sulfates under the conditions of incineration furnaces. *Environ. Sci. Technol.* 1996, 30, 50–56.
- (21) Abanades, S.; Flamant, G.; Gagnepain, B.; Gauthier, D. Fate of heavy metals during municipal solid waste incineration. *Waste Manage. Res.* 2002, 20, 55–68.
- (22) Haack, U. K.; Gutsche, F. H.; Plessow, K.; Heinrichs, H. On the isotopic composition of Pb in cloudwaters in central Germany. A source discrimination study. *Water, Air, Soil Pollut.* 2002, 139, 261–288.
- (23) Bollhöfer, A.; Rosman, K. J. R. Isotopic source signatures for atmospheric lead: The Northern Hemisphere. *Geochim. Cosmochim. Acta* 2001, 65 (11), 1727–1740.
- (24) Roy, S. 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 de l'Université Denis Diderot, Paris 7, et de l'Institut de Physique du Globe de Paris, 1996.

Received for review August 20, 2004. Revised manuscript received December 17, 2004. Accepted January 12, 2005.

ES048693X

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

ooo

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur Jean-Yves BOTTERO, Directeur de Recherche, CEREGE, Université d'Aix-Marseille,
Aix en Provence**

Monsieur Bernard DUPRE, Directeur de Recherche, Université Paul Sabatier, Toulouse

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur CLOQUET Christophe

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Géochimie élémentaire et isotopique des métaux lourds. Applications
environnementales en tissus urbains et industriels"**

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « Géosciences »

Fait à Vandoeuvre, le 31 mars 2005

Le Président de l'I.N.P.L.

L. SCHUFFENECKER



NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

TEL. 33/03.83.59.59.59
FAX. 33/03.83.59.59.55

Résumé

En 2001, la ville de Metz s'est équipée d'une usine de valorisation énergétique (UVE). La caractérisation du comportement minéralogique, chimique et isotopique des métaux dans les effluents de l'UVE (Mâchefers d'incinération d'ordures ménagères (MIOM), cendres volantes, résidus d'épuration des fumées d'incinération d'ordures ménagères (REFIOM) et émissions à la cheminée (gazeuses et particulaires)), ainsi que le traçage isotopique de l'UVE et la quantification de son impact sur l'environnement étaient les objectifs principaux de ce travail. La caractérisation minéralogique par diffraction des rayons X des cendres et des REFIOM révèle essentiellement des sulfates (CaSO_4) et des chlorures (NaCl et KCl). L'étude détaillée des phases de condensation dans les cendres issues des différentes trémies le long du système d'évacuation permet de déterminer un lieu préférentiel de condensation (au niveau de la trémie 2). Les phases porteuses des métaux lourds sont déduites par comparaison des différents comportements élémentaires pendant le lessivage des cendres et par comparaison aux phases les plus stables prédites lors des calculs thermodynamiques à l'équilibre et en condensation fractionnée.

L'étude chimique des effluents met en évidence que la majorité des éléments (40 à 95 %) se retrouvent dans les REFIOM, suivant leur degré de volatilité. Un excès de concentration est observé au niveau des cendres de la trémie 2, en relation avec la condensation importante à ce niveau. Les effluents de l'UVE sont également analysés pour leur composition isotopique de Pb, Zn et Cd. Ces analyses ont été possible grâce 1) au développement d'une technique analytique pour l'analyse des isotopes du Cd permettant l'obtention d'une précision de l'ordre de 0.13 ‰ pour le rapport $^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$ et 2) à l'adaptation des techniques d'analyses pour les isotopes du Zn et du Pb. Un enrichissement en isotopes lourds du Cd ($\delta^{114}\text{Cd} = 0.8 \text{ ‰}$) et du Zn ($\delta^{66}\text{Zn}$ allant jusqu'à 0.5 ‰) au niveau de la trémie 2 est mesuré. Cette anomalie isotopique est expliquée par un fractionnement cinétique physique à la condensation. La caractérisation isotopique des émissions et des REFIOM ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.151$ et $\delta^{66}\text{Zn} = 0.13 \text{ ‰}$) est utilisée pour le suivi environnemental.

L'analyse élémentaire et isotopique du Pb et du Zn de lichens épiphytes prélevés dans et autour de la ville de Metz, avant la mise en service de l'UVE, a permis d'établir des cartes de dispersion des métaux en tissu urbain et de définir l'état des retombées atmosphériques. Un échantillonnage aux mêmes endroits après deux années de fonctionnement de l'UVE couplé à des prélèvements d'aérosols urbains, permet le suivi environnemental de l'UVE, dont aucun impact significatif en métaux lourds (Pb et Zn) n'est noté, que ce soit en composition chimique ou en composition isotopique.

Enfin, l'application des isotopes du Cd à un site pollué par une usine de transformation des métaux non ferreux permet de mettre en évidence leur potentialité en tant que traceur de pollution environnementale.

Abstract

In 2001, an urban waste incinerator equipped for power recuperation (UVE) was installed in the city of Metz. Samples of the UVE effluents including bottom ashes (MIOM), fly ashes and treatment residue fumes (REFIOM), and chimney emissions (gas and solid) were collected to characterize the mineralogical, chemical and isotopic behaviour of the metals in the UVE effluents and their environmental impact. Mineralogical characterization of the ashes and REFIOM through x-ray diffraction revealed a predominance of sulphates (CaSO_4) and chlorides (NaCl and KCl). A detailed study of condensation phases in the ashes collected from traps along the exhaust system revealed that condensation occurred preferentially in the second trap (Trémie 2). Heavy metal carriers were identified by comparing the elemental behaviour during leaching of the ashes and by comparison with stable phases predicted by equilibrium and non-equilibrium condensation thermodynamic calculations.

Waste chemical analyses of the effluents indicate that most of the heavy elements (40 to 95%) are found in the REFIOM in concentration that reflect their degree of volatility. Excess concentrations of the heavy metals are found in the Trémie 2 ashes, reflecting their preferential condensation at this site. The UVE effluents were also analyzed for their Pb, Zn and Cd isotopic compositions. These analyses were possible due to 1) the analytical development of Cd isotope measurements with a reproducibility of 0.13‰ for $^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$ ratios and 2) and the modification of Zn and Pb isotopic analysis protocols to this study. The isotopic studies revealed an enrichment in the heavy isotopes of Cd and Zn ($\delta^{114}\text{Cd}=0.8\text{‰}$ and $\delta^{66}\text{Zn}$ up to 0.5‰) and Trémie 2 and can be explained by kinetic fractionation during the condensation process. The isotopic compositions of the UVE emissions and REFIOM ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}=1.151$ and $\delta^{66}\text{Zn}=0.13\text{‰}$) were measured for isotopic tracing purposes.

Elemental and isotopic analyses of epiphytic lichens, collected from Metz and the surrounding area before the UVE, were used to construct an urban atmospheric fall-out map. Similar sampling two years following the installation of the UVE, combined with urban aerosol sampling, indicated that no significant heavy metal impact (Pb and Zn) could be found in either the chemical or isotopic compositions of the samples.

Finally, the application of Cd isotopes to an area polluted by a smelter demonstrates the potential of Cd isotopes for tracing environmental pollutants.